

CO₂ in Silikatschmelzen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Universität Bayreuth
Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

vorgelegt von
Alexander Konschak
aus Dresden

2008

Diese Arbeit wurde von Januar 2004 bis Oktober 2008 unter Anleitung von Prof. Dr. Keppler angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.).

Promotionsgesuch eingereicht am: 29.10.2008

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 26.02.2009

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Hans Keppler	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Friedrich Seifert	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Klaus Bitzer	(Vorsitzender)
Prof. Dr. Ludwig Zöllner	
Prof. Dr. Josef Breu	

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	3
ABKÜRZUNGEN.....	5
GRÖßEN UND EINHEITEN	6
SUMMARY	7
1. EINLEITUNG	10
1.1 CO ₂ -LÖSLICHKEIT IN SILIKATSCHMELZEN	10
1.2 CO ₂ -SPEZIATION IN SILIKATSCHMELZEN	17
1.3 DIFFUSIVITÄT VON CO ₂ UND DER EINFLUSS VON CO ₂ AUF DIE PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON SCHMELZEN	25
1.4 DER EINFLUSS VON CO ₂ AUF DIE SCHMELZBILDUNG IM ERDMANTEL.....	29
1.5 EINFLUSS VON CO ₂ AUF DIE SCHMELZBILDUNG IN DER ERDKRUSTE.....	33
1.6 CO ₂ -ENTGASUNG UND DER EINFLUSS VON CO ₂ AUF ERUPTIONSMECHANISMEN	35
2. EXPERIMENTELLE METHODEN.....	38
2.1 SYNTHESE CO ₂ -FREIER GLÄSER.....	38
2.2 SYNTHESE CO ₂ -HALTIGER GLÄSER	40
2.2.1. <i>Piston-Zylinder-Apparatur</i>	40
2.2.2. <i>Multi-Anvil-Apparatur</i>	46
2.3 UNTERSUCHUNG ABGESCHRECKTER GLÄSER.....	50
2.3.1. <i>Elektronenstrahl-Mikrosonde und Rasterelektronen-Mikroskopie</i>	50
2.3.2. <i>IR-spektroskopische Messungen</i>	51
2.3.3. <i>Raman-Spektroskopie</i>	52
2.4 IN-SITU IR-MESSUNGEN DER CO ₂ -SPEZIATION IN SILIKATSCHMELZEN MIT EXTERN BEHEIZBAREN STEMPELZELLEN	52
2.4.1. <i>Extern beheizbare Diamantstempelzelle</i>	53
2.4.2. <i>Auswahl der Diamantstempel</i>	55
2.4.3. <i>Metalldichtungen</i>	57
2.4.4. <i>Beladen der Zelle</i>	60
2.4.5. <i>Druckbestimmung in der Zelle</i>	64
2.4.6. <i>Hochtemperatur in-situ IR-spektroskopische Messungen</i>	65
2.4.7. <i>Extern beheizbare Moissanitstempelzelle – eine neue in-situ Hochtemperaturtechnik</i> 67	
3. ERGEBNISSE	82
3.1 SYNTHESPRODUKTE	82
3.2 CO ₂ -SPEZIATION IN ABGESCHRECKTEN SILIKATSCHMELZEN	86
3.2.1. <i>CO₂ in Albit-Diopsidgläsern</i>	86
3.2.2. <i>CO₂-Speziation in abgeschreckten Alkalisilikatgläsern</i>	98

3.2.3.	<i>In-situ Kompression von CO₂-haltigen Gläsern in einer Diamantstempelzelle</i>	106
3.2.3.1.	<i>Kompression von CO₂-haltigem Alkalisilikatglas</i>	106
3.2.3.2.	<i>Kompression von CO₂-haltigem Dazitglas</i>	108
3.2.3.3.	<i>Kompression von CO₂-haltigem Phonolitglas</i>	113
3.3	CO ₂ -SPEZIATION IN SILIKATSCHMELZEN AUS IN-SITU MESSUNGEN	116
3.3.1.	<i>CO₂ in Alkalisilikatschmelze</i>	116
3.3.2.	<i>CO₂ in Dazitschmelze</i>	132
3.3.3.	<i>CO₂ in Phonolitschmelze</i>	148
3.3.4.	<i>CO₂ in Basaltschmelze</i>	165
4.	DISKUSSION	178
4.1	EIN MODELL DER CO ₂ -LÖSLICHKEIT IN SILIKATSCHMELZEN	178
4.2	CO ₂ -DIFFUSION IN SILIKATSCHMELZEN	190
5.	ZUSAMMENFASSUNG	192
6.	LITERATUR	195
7.	TABELLENVERZEICHNIS	205

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
Ab ₉₀ Di ₁₀	Schmelzzusammensetzung mit 90 Gew. % Albit und 10 Gew. % Diopsid
ANKA	Angström-Quelle Karlsruhe (im Forschungszentrum Karlsruhe)
BO	Brückenbildender Sauerstoff
BTA	Beta-Track-Autoradiographie
CMAS-CO ₂	Mineralvergesellschaftung mit CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CO ₂
CMS-CO ₂	Mineralvergesellschaftung mit CaO-MgO-SiO ₂ -CO ₂
DAC	Diamantstempelzelle
FWHM	Halbwertsbreite
KP	Kritischer Punkt
LIP	Large-Igneous-Province
MAC	Moissanitstempelzelle
NBO	Nichtbrückenbildender Sauerstoff
NBO/T	Nichtbrückenbildender Sauerstoff pro Tetraeder
OAE	Ocean-Anoxic-Event
Q ⁿ	Struktureinheit in Glas oder in Schmelze mit Q als Tetraeder mit n Brückenbildenden Sauerstoffen ($n \leq 4$)
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SIMS	Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie
skf	Superkritisches Fluid
T _G	Glastransformationstemperatur
T _{HAH}	Homogenisierungstemperatur beim Aufheizen
T _{HAK}	Homogenisierungstemperatur beim Abkühlen

Größen und Einheiten

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ν	Schwingungsfrequenz	cm^{-1}
ρ	Dichte	g cm^{-3}
ε	Integrierter molarer Extinktionskoeffizient	$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔS	Reaktionsentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
A	Integrierter Absorptionskoeffizient	cm^{-2}
c	Konzentration der absorbierenden Spezies	mol/l
d	Probendicke	cm
E	Extinktion	
f_{CO_2}	CO_2 -Fugazität	bar
K	Gleichgewichtskonstante	
N	Besetzungsdichte	
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	
T	Temperatur	K
p	Druck	kbar

Summary

The structure of CO₂-bearing albite diopside glasses and of a CO₂-bearing alkali silicate glass with NBO/T = 0.98 was studied by Raman and infrared spectroscopy under ambient conditions. In the alkali silicate glass the Raman spectra clearly show a polymerizing effect of CO₂. In the albite diopside glasses, the influence of CO₂ on the silicate structure is generally small; only in the most albite-rich glasses the Raman spectrum shows some slight changes that may indicate a depolymerising CO₂ associated with the formation of strongly distorted carbonate groups

The influence of pressure on the speciation of CO₂ was studied in two series of experiments. Alkali silicate glasses were prepared in the multi anvil press by quenching melts from up 120 kbar and 2100 °C. Infrared spectra show that independent of pressure, all CO₂ is always dissolved as carbonate. In a further series of experiments CO₂-bearing glasses were compressed in a diamond anvil cell at room temperature to more than 100 kbar. The bands of molecular CO₂ and of carbonate shift to higher frequencies with pressure. Moreover, molecular CO₂ is irreversibly converted into carbonate. Around 100 kbar no molecular CO₂ is present anymore. The molecular CO₂ is converted into strongly distorted carbonate groups, which remain metastable upon decompression. Only upon heating above the glass transformation temperature, molecular CO₂ is formed again.

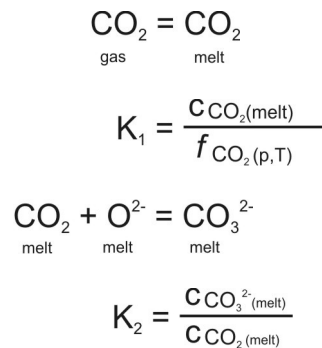
The speciation of CO₂ in several silicate melts was studied in-situ in an externally-heated diamond cell (type II a diamonds) by synchrotron infrared spectroscopy (ANKA Karlsruhe) to more than 1000 °C and 100 kbar. The integral infrared extinction coefficients of carbonate and molecular CO₂ in phonolite at 20 °C are $58600 \pm 2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and $19400 \pm 1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The integral extinction coefficients for carbonate in alkali silicate and basaltic andesite glass are $115000 \pm 10000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and $53000 \pm 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ respectively. The extinction coefficients of carbonate and molecular CO₂ decrease with temperature. This is due to changes in the occupancy of the vibrational ground state. The decrease of the extinction coefficient can be quantitatively predicted by modelling the occupancy of the

vibrational ground state through a Boltzmann distribution. This allows a fully quantitative interpretation of the spectra.

Melts of alkali silicate (NBO/T = 0.98) and of basaltic andesite (NBO/T = 0.42) contain independent of temperature only carbonate. For dacite (NBO/T = 0.09) and phonolite melts (NBO/T = 0.14) the equilibrium shifts from carbonate to molecular CO₂ above the glass transformation temperature. From the temperature dependence of the equilibrium constants, the reaction enthalpy for the conversion of molecular CO₂ to carbonate in the melt was determined. For dacite, this gives $\Delta H = -42 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, and for phonolite $\Delta H = -65 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$. The corresponding reaction entropies are $\Delta S = -38 \pm 14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for dacite and $\Delta S = -51 \pm 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for phonolite.

Together with published data from annealing experiments, a linear variation of ΔH and ΔS with NBO/T was obtained. This was used for the construction of a general solubility model of CO₂ in silicate melts.

CO₂ solubility in silicate melts is described by the following equilibria (with c in mol/l und fugacity f in bar):



Both equilibrium constants may be described by

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= a_1 \cdot \frac{1000 \text{ K}}{T} + b_1 \\ \ln K_2 &= a_2 \cdot \frac{1000 \text{ K}}{T} + b_2 \end{aligned}$$

with

$$a_1 = 21.03 \cdot \text{NBO/T} + 0.84$$

$$b_1 = -11.09 \cdot \text{NBO/T} - 13.96$$

$$a_2 = 38.81 \cdot \text{NBO/T} + 1.48$$

$$b_2 = -21.38 \cdot \text{NBO/T} - 2.69$$

This model correctly predicts both CO₂ solubility and CO₂ speciation over a wide range of pressures, temperatures and compositions. It also shows that at 1500 °C even depolymerised melts such as basalt contain appreciable amounts of molecular CO₂ and therefore the diffusion coefficients of CO₂ change only slightly over a wide range of compositions. However, the model also predicts at close to 1000 °C CO₂ speciation will strongly depend on composition, in agreement with the in-situ measurements. At those temperatures therefore a much stronger effect of composition on the diffusion coefficient of CO₂ is expected.

1. Einleitung

1.1 CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen

Beobachtungen an natürlichen magmatischen Systemen zeigen, dass CO₂ neben H₂O zu den wichtigsten flüchtigen vulkanischen Bestandteilen der Erde gehört. Die Zusammensetzung vulkanischer Gase einiger in Abbildung 1 ausgewählter Vulkane zeigt, dass ein Großteil der an die Atmosphäre abgegebenen Gase H₂O ist. Jedoch gibt es auch Vulkane, wie den Kilauea auf Hawaii, die mehr CO₂ als H₂O bei Vulkaneruptionen an die Atmosphäre abgeben können. Bei der Förderung basaltischer Magmen wird meist mehr CO₂ freigesetzt, als bei der Förderung saurer oder intermediärer Schmelzen (Mount St. Helens).

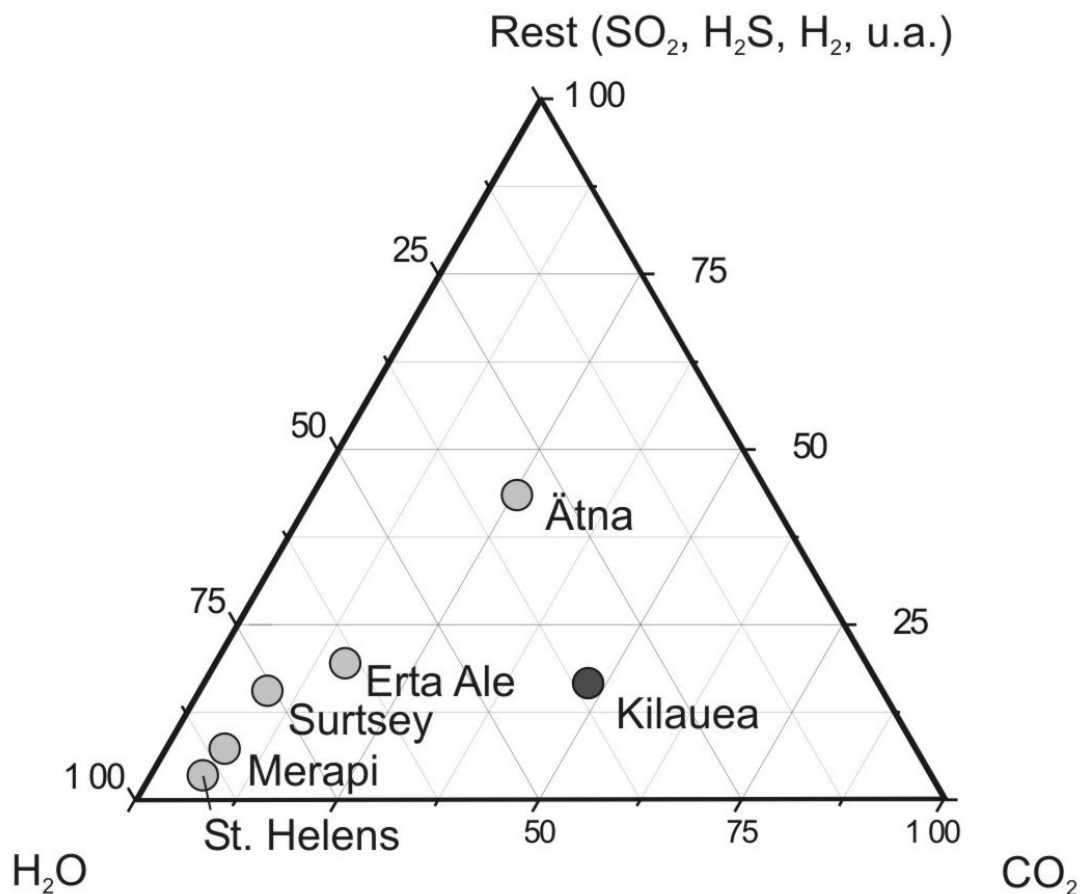


Abbildung 1: Zusammensetzung vulkanischer Gase unterschiedlicher Eruptionszentren der Erde.

Während die Entgasung von CO_2 bei einer Vulkaneruption direkt in der Natur gemessen werden kann, ist man bei der Untersuchung von CO_2 -Löslichkeiten und der CO_2 -Speziation in Silikatschmelzen vollständig auf experimentelle Studien angewiesen.

Daten zur CO_2 -Löslichkeit in abgeschreckten Silikatschmelzen basieren auf der Untersuchung von Gläsern, die sowohl auf Grundlage natürlicher Gesteinszusammensetzungen, als auch auf der Basis ausgewählter gesteinsbildender Minerale bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen synthetisiert wurden (Mysen und Virgo, 1980; Stolper et al., 1987; Pan et al., 1991; Thibault und Holloway, 1994; Brooker et al., 1999). Durch eine systematische Variation einzelner Parameter wie Druck, Temperatur und Schmelzzusammensetzung wird der jeweilige Einfluss auf die CO_2 -Löslichkeit und CO_2 -Speziation in einer Silikatschmelze anhand von abgeschreckten Gläsern untersucht.

Im Experiment wird eine definierte silikatische Schmelzzusammensetzung zusammen mit einer CO_2 -Quelle (Karbonat oder Silberoxalat) in einen Edelmetallbehälter geladen und darin verschweißt. Die Probenkapsel wird als geschlossenes System unter sorgfältig festgelegten Druck- und Temperaturbedingungen gehalten und darauf folgend isobar abgeschreckt. Die auf diese Weise synthetisierten CO_2 -haltigen Gläser werden daraufhin mit unterschiedlichen analytischen Methoden untersucht.

Generell lassen sich die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung des CO_2 - oder Kohlenstoffgehaltes einer Probe in zwei Arten unterteilen. Dies sind auf der einen Seite „bulk“-Bestimmungsmethoden, zu denen Kohlenstoffanalysatoren gehören, und auf der anderen Seite orts aufgelöste Methoden, wie IR-Spektroskopie und Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS). Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass orts aufgelöste Methoden stark davon abhängig sind, wie homogen eine Probe ist. So muss eine orts aufgelöste Bestimmung des CO_2 -Gehaltes nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Probe sein, wenn beispielsweise in der Probe eingeschlossene Gasblasen unbewusst mit gemessen oder Konzentrationsgradienten in der Probe übersehen werden.

Zu den absoluten Bestimmungsmethoden von Kohlenstoffkonzentrationen in Silikatgläsern zählen kommerzielle Kohlenstoffanalysatoren und die ortsauflösende Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS). Bei kommerziellen Kohlenstoffanalysatoren wird sämtliche Kohlenstoffspezies in der Probe in Widerstands- oder Induktionsöfen durch ein Aufheizen in einem geschlossenen System meist bei Temperaturen über 1000 °C als CO₂ vergast und der Gehalt auf Basis von IR-Messungen mit Messgenauigkeiten von 0,1 ppm C oder 0,5 % Anteil am Gesamtkohlenstoff bestimmt (Ihinger et al., 1994). Jedoch kommt es vor, dass die Pyrolysetemperatur von 1200 °C nicht ausreicht, um den gesamten CO₂-Gehalt der Probe zu extrahieren (Behrens et al., 2004).

Bei SIMS-Analysen liegt der gemessene Untergrund zwischen 0,1 bis 0,3 Gew. % CO₂ (Pan et al., 1991; Thibault und Holloway, 1994). Jedoch können Analyseergebnisse durch Matrixeffekte beeinflusst werden, die noch weitestgehend unverstanden sind (Ihinger et al., 1994). Daher ist ein Vergleich von SIMS-Messergebnissen mit anderen Untersuchungsmethoden nötig.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der CO₂-Konzentration in abgeschreckten Silikatschmelzen ist die C-14 Beta-Track-Autoradiographie (BTA). Mitte der 70er Jahre wurde die BTA in die Geowissenschaften eingeführt und zur Untersuchung von CO₂-Löslichkeiten in Silikatschmelzen eingesetzt (Mysen et al., 1975; Mysen, 1976). Gegen Ende der 80er Jahre geriet die Methode in Kritik, da mit der BTA generierte CO₂-Konzentrationen in Gläsern albitischer Zusammensetzung die ursprünglich geladenen CO₂-Mengen bis zu 50 % überstiegen (Tingle, 1987). Deshalb sollten Daten zur CO₂-Löslichkeit, die mit Hilfe der BTA generiert wurden, mit Vorbehalt betrachtet werden.

Schwingungsspektroskopische Methoden wie Raman- und IR-Spektroskopie sind Techniken, die besonders zur strukturellen und qualitativen Analyse von CO₂-haltigen Gläsern geeignet sind. Die IR-Spektroskopie kann jedoch auch zur quantitativen Bestimmung des CO₂-Gehaltes von Proben verwendet werden (Stolper et al., 1987). IR-spektroskopische Messungen sind besonders empfindlich und können zerstörungsfrei an Proben durchgeführt

werden. Es können sehr geringe CO_2 -Konzentrationen mit $<<0,1$ Gew. % CO_2 bestimmt werden (Fogel und Rutherford, 1990) und dies auch bei sehr kleinen Proben ($< 100 \mu\text{m}$).

Die erste experimentelle Arbeit zum Einfluss von CO_2 und H_2O auf eine geologisch relevante Schmelze stammt von Wyllie und Tuttle (1959). Diese untersuchten den Einfluss von CO_2 und H_2O auf den Solidus granitischer Schmelze bei Drücken bis etwa 2 kbar. Unter der Annahme, dass in Gegenwart von flüchtigen Bestandteilen wie CO_2 und H_2O die Erniedrigung von Schmelztemperaturen abhängig ist von deren Löslichkeit in der Schmelze, untersuchten die Autoren den Einfluss unterschiedlicher CO_2 - H_2O -Verhältnisse auf den Solidus granitischer Schmelzzusammensetzung in abgeschreckten Proben. Die Löslichkeit von CO_2 in granitischen Schmelzen war bei Drücken unter 2 kbar jedoch zu gering, als dass sie mit dieser Methode hätte bestimmt werden können. Es sollten fast 30 Jahre vergehen, ehe die quantitative Analyse der niedrigen CO_2 -Konzentrationen in rhyolitischen Gläsern mittels IR-Spektroskopie möglich wurde (Fogel und Rutherford, 1990). Die Einführung des Piston-Zylinder-Apparates ermöglichte zudem die Synthese und damit die systematische Untersuchung unterschiedlicher CO_2 -haltiger Silikatschmelzzusammensetzungen bei Drücken bis zu 35 kbar und Temperaturen bis zu 1800°C .

Bereits frühzeitig zeigte sich, dass die Löslichkeit von CO_2 in silikatischen Schmelzen mit dem Druck ansteigt (Brey und Green, 1976). Mit dem Druck nimmt die Menge an maximal lösbarem CO_2 innerhalb jeder Silikatschmelzzusammensetzung zu (Abbildung 2). Bis zu einem Druck von etwa 1 kbar nimmt die Löslichkeit linear mit steigendem Druck zu, sowohl in Gläsern mit rhyolitischer Zusammensetzung (Fogel und Rutherford, 1990; Tamic et al., 2001; Liu et al., 2005) als auch mit basaltischer Zusammensetzung (Pawley et al., 1992; Dixon et al., 1995).

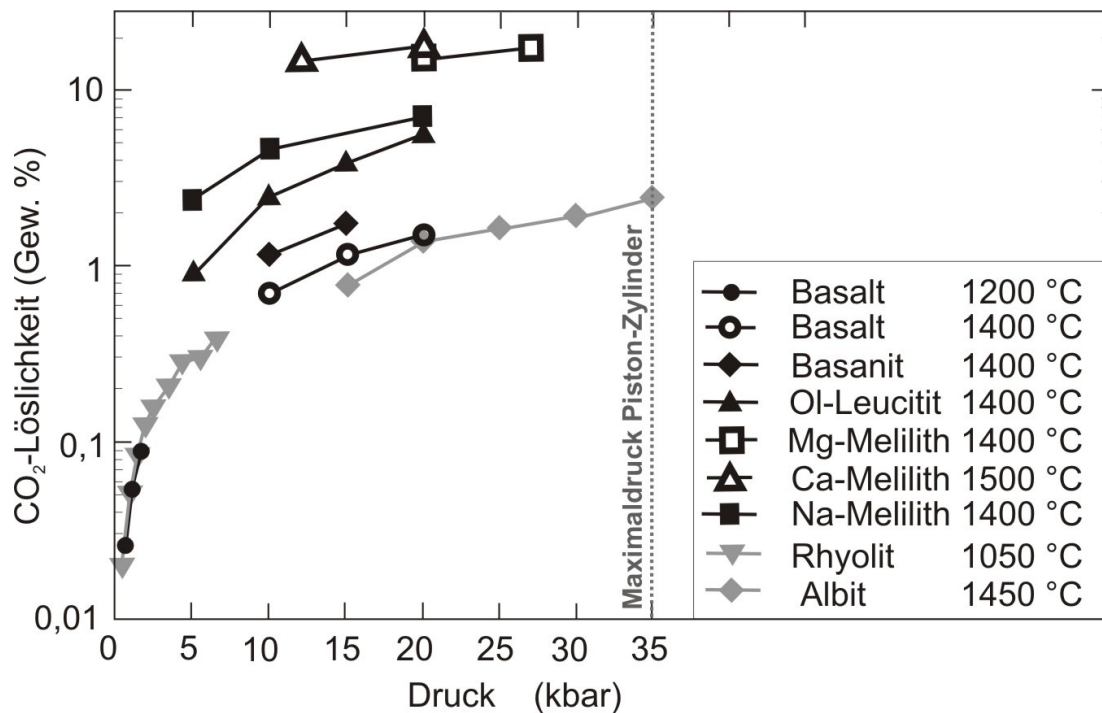


Abbildung 2: Logarithmisch skalierte CO_2 -Löslichkeit in Silikatschmelzen als Funktion des Druckes (Blank und Brooker, 1994).

Bei Drücken über 1 kbar wird ein nichtlineares Verhalten der CO_2 -Löslichkeit als Funktion des Druckes festgestellt (Abbildung 2). Wie stark die CO_2 -Löslichkeit mit dem Druck zunimmt, hängt dabei von der Zusammensetzung der Silikatschmelze ab.

Die Schmelzzusammensetzungen mit tendenziell geringerer CO_2 -Löslichkeit wie Albit- oder Rhyolitschmelze (Abbildung 2 in Grau gehalten) lösen CO_2 bevorzugt in Form von molekularem CO_2 (Stolper et al., 1987; Fogel und Rutherford, 1990), während Silikatschmelzen mit sehr hohen CO_2 -Löslichkeiten wie Melilithschmelze CO_2 ausschließlich in Form von Karbonat einbauen (Mattey et al., 1990).

Bei einer ersten Betrachtung der CO_2 -Löslichkeit in unterschiedlichen Schmelzzusammensetzungen zeigt sich ein genereller Anstieg der CO_2 -Löslichkeit mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt (Mysen et al., 1975). Während in Olivin-Melilithschmelze bei 30 kbar 9 Gew. % CO_2 gelöst werden kann, sind es bei gleichem Druck in einer Albit-Anorthitschmelze nur etwa 2 Gew. % CO_2 (Brey und Green, 1976). Signifikante Variationen in der CO_2 -Löslichkeit kommen jedoch auch in Schmelzen mit identischem SiO_2 -Gehalt vor (Blank und Brooker, 1994).

Über das Verhältnis Nichtbrückenbildender Sauerstoffatome pro Tetraeder (NBO/T) kann die CO_2 -Löslichkeit einer Schmelzzusammensetzung hingegen besser vorhergesagt werden. Der Term „NBO/T“ beschreibt dabei den Grad der Vernetzung oder Polymerisation in einer Schmelze. Die CO_2 -Löslichkeit nimmt dabei systematisch mit steigendem NBO/T-Verhältnis oder mit dem Grad der Depolymerisation in der Schmelze zu (Abbildung 3).

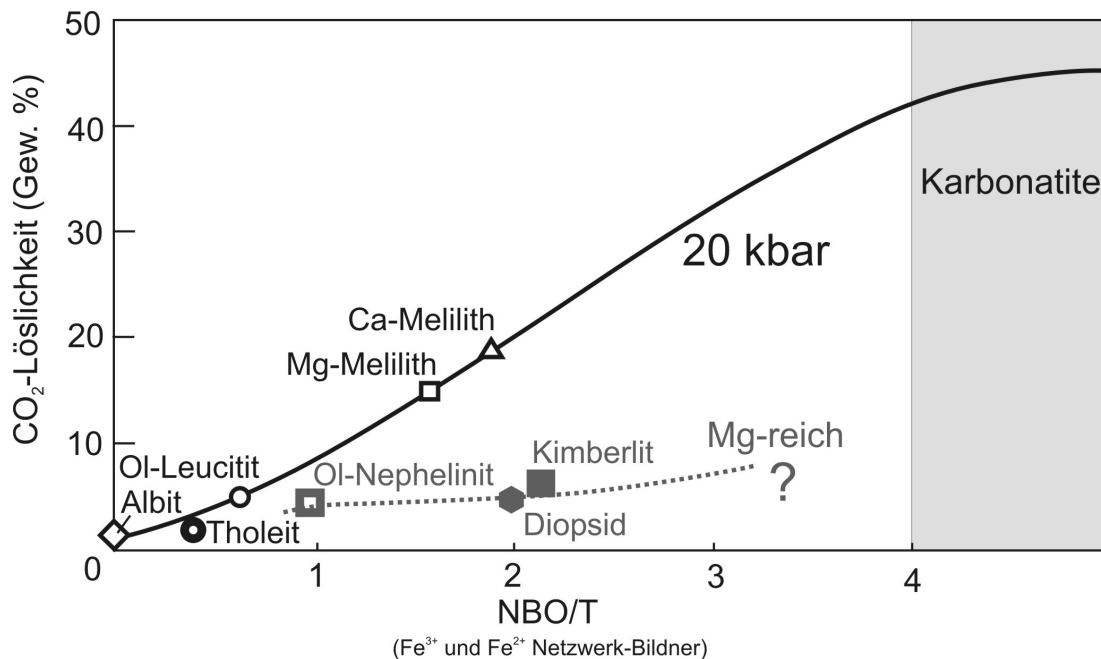


Abbildung 3: Erwarteter Trend der CO_2 -Löslichkeit als Funktion des NBO/T-Verhältnisses (Brooker et al., 2001), Schmelzen mit > 17 Gew. % MgO folgen diesem Trend nicht (grau).

In stark depolymerisierten Schmelzen ($\text{NBO/T} \approx 2$) kann im Vergleich zu vollständig polymerisierten Schmelzen ($\text{NBO/T} \approx 0$) ein signifikant höherer CO_2 -Gehalt unter isobaren Bedingungen gelöst werden. In Abbildung 2 zeigen beispielsweise die in grau gehaltenen Schmelzzusammensetzungen mit einem NBO/T-Verhältnis ≈ 0 die geringsten Löslichkeiten innerhalb des angegebenen Druckbereiches. Unter isobaren Bedingungen bestimmt also die Silikatstruktur effektiv mit, wie viel CO_2 in einer Schmelze maximal gelöst werden kann.

Abweichungen bei der CO_2 -Löslichkeit als Funktion des NBO/T-Verhältnisses gibt es jedoch auch hier. Schmelzen mit Gehalten von mehr als 17 Gew. % MgO weichen von dem allgemeinen Trend ab (Abbildung 3), wenn sämtliches Magnesium als Netzwerk-Modifizierer betrachtet wird.

Vermutlich übernimmt Magnesium bei erhöhten Konzentrationen die Rolle eines Netzwerk-Bildners (Brooker et al., 2001). Ist dies der Fall, dann nehmen die NBO/T-Verhältnisse dementsprechend ab und nähern sich dem erwartenden Trend dadurch wieder an. Die Rolle der Kationen innerhalb einer Schmelze als Netzwerk-Modifizierer oder als Netzwerk-Bildner und damit ihre Koordinationszahl ist demnach entscheidend für die Abschätzung der CO_2 -Löslichkeit über korrekte NBO/T-Verhältnisse.

Wie eingangs erwähnt, dominiert H_2O den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in natürlichen Magmen meist zusammen mit CO_2 . Aus diesem Grund muss der Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit von CO_2 in Silikatschmelzen betrachtet werden. Bei niedrigen Drücken (< 1 kbar) konnte sowohl in rhyolitischen (Blank et al., 1993) als auch in basaltischen Schmelzzusammensetzung (Dixon et al., 1995) gezeigt werden, dass H_2O keinen großen Einfluss auf die CO_2 -Löslichkeit in Silikatschmelzen besitzt. Eine geringe Abnahme der CO_2 -Löslichkeit mit steigendem H_2O -Gehalt wird auf einen Verdünnungseffekt zurückgeführt.

Im Gegensatz dazu stehen Experimente von Mysen (1976), die mit der BTA gemessen wurden. Hier bewirkte die Zugabe geringer Mengen H_2O bei 20 kbar eine Zunahme der CO_2 -Löslichkeit um 40 %. Mysen vermutete, dass OH-Gruppen die Silikatschmelze depolymerisieren und damit die Bildung von mehr Karbonatgruppen durch die Reaktion mit Nichtbrückenbildenden Sauerstoffatomen (NBO) fördert, was schließlich zu der Erhöhung der CO_2 -Löslichkeit geführt haben könnte.

Der Temperatureinfluss auf die CO_2 -Löslichkeit in Silikatschmelzen wurde mit unterschiedlichen analytischen Methoden untersucht. Dabei wurde ein unterschiedliches Temperaturverhalten der CO_2 -Löslichkeit festgestellt (Mysen und Virgo, 1980; Stolper et al., 1987; Pan et al., 1991; Thibault und Holloway, 1994). Sowohl systematische positive als auch negative Temperaturabhängigkeiten der CO_2 -Löslichkeit wurden für unterschiedliche Schmelzzusammensetzungen gefunden (Abbildung 4).

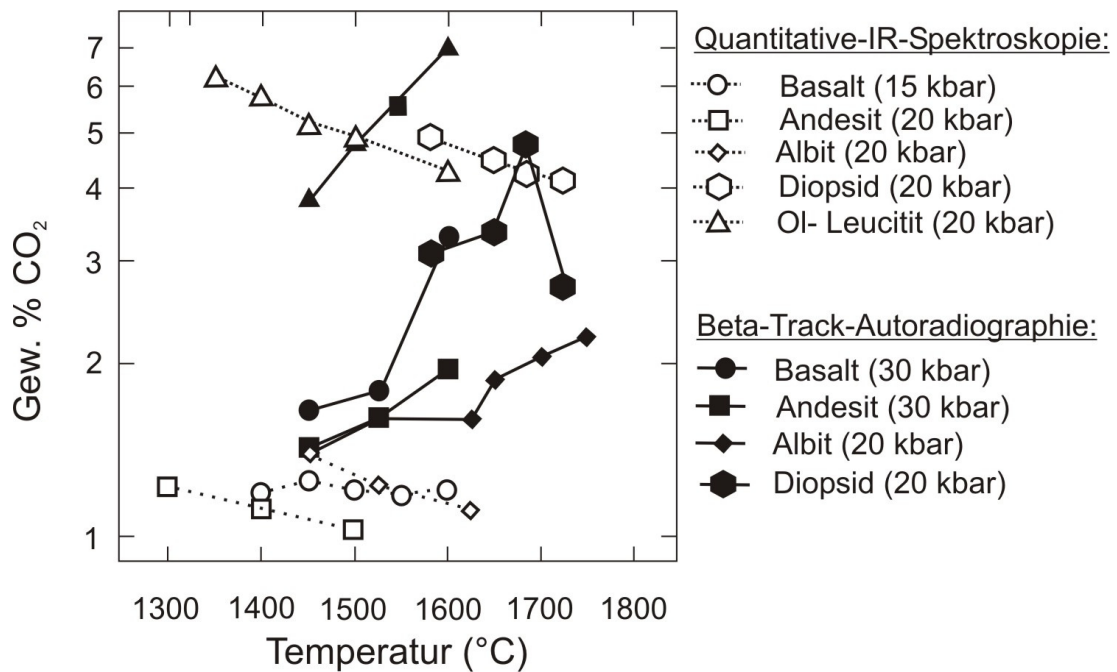


Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen (Blank und Brooker, 1994).

Während die bereits unter Kritik geratenen BTA-Messungen einen Anstieg der gelösten CO₂-Konzentration als Funktion der Temperatur in Gläsern mit Albitzusammensetzung zeigen (Mysen und Virgo, 1980), weisen IR-spektroskopische Messungen auf eine Abnahme der CO₂-Gesamtkonzentration als Funktion der Temperatur (Abbildung 4) unter isobaren Verhältnissen hin (Stolper et al., 1987; Pan et al., 1991; Thibault und Holloway, 1994).

1.2 CO₂-Speziation in Silikatschmelzen

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die CO₂-Löslichkeit stark von der jeweiligen Schmelzzusammensetzung abhängt und dass CO₂ in Schmelzen mit einem NBO/T-Verhältnis ≈ 0 nur in geringen Konzentrationen gelöst wird, während in depolymerisierten Schmelzen viel höhere CO₂-Löslichkeiten erreicht werden.

Spektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten CO₂-haltigen Silikatgläsern zeigen, dass CO₂ in Form von molekularem CO₂ und/oder in Form von Karbonatgruppen gelöst werden kann. In abgeschreckten polymerisierten Schmelzen (mit tendenziell niedrigen CO₂-Löslichkeiten)

dominiert molekulares CO_2 (Fine und Stolper, 1985), während in abgeschreckten stark depolymerisierten Schmelzen (mit tendenziell hohen CO_2 -Löslichkeiten) ausschließlich Karbonat vorliegt (Fine und Stolper, 1986).

Die CO_2 -Spezieskonzentrationen in einer Glaszusammensetzung sind im Gegensatz zur H_2O -Speziation in Gläsern unabhängig von der CO_2 -Gesamtkonzentration. Bei H_2O erhöht sich hingegen das Verhältnis von molekularem H_2O zu OH-Gruppen mit steigendem Wassergehalt (Silver und Stolper, 1989).

Im Glas gelöste Karbonatgruppen sind mit dem Silikatnetzwerk verbunden (Mysen und Virgo, 1980; Fine und Stolper, 1985; Kohn et al., 1991; Brooker et al., 1999; Brooker et al., 2001; Sierralta et al., 2002; Nowak et al., 2003), obwohl in stark peralkalinen Schmelzzusammensetzungen mehr unabhängige und mobile ionische Karbonatpaare auftreten können (Brooker et al., 2001). CO_2 -Moleküle sind im Silikatnetzwerk voneinander isoliert eingebunden (Stolper et al., 1987) und können im Gegensatz zu gasförmigem CO_2 in der Luft nicht frei rotieren (Kohn et al., 1991).

Viele der ersten Studien zur CO_2 -Löslichkeit basieren auf Schmelzzusammensetzungen im $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ -System, als einfache Analogie granitischer Schmelzen (Blank und Brooker, 1994). Innerhalb dieser Schmelzzusammensetzung lassen sich CO_2 -haltige Gläser synthetisieren, in denen entweder nur molekulares CO_2 , ausschließlich Karbonat oder aber auch beide Spezies vorliegen können (Abbildung 5). Die IR-Spektren dieser Gläser sind bei Wellenzahlen unter 1200 cm^{-1} durch die Absorption der jeweiligen Silikatstruktur dominiert. Dadurch sind nur Schwingungen von CO_2 -Spezies mit größerer Wellenzahl nachweisbar, wie die der asymmetrischen ν_3 -Streckschwingung von Karbonat ($1375\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$) und der asymmetrischen ν_3 -Streckschwingung von molekularem CO_2 (2352 cm^{-1}). (Blank und Brooker, 1994)

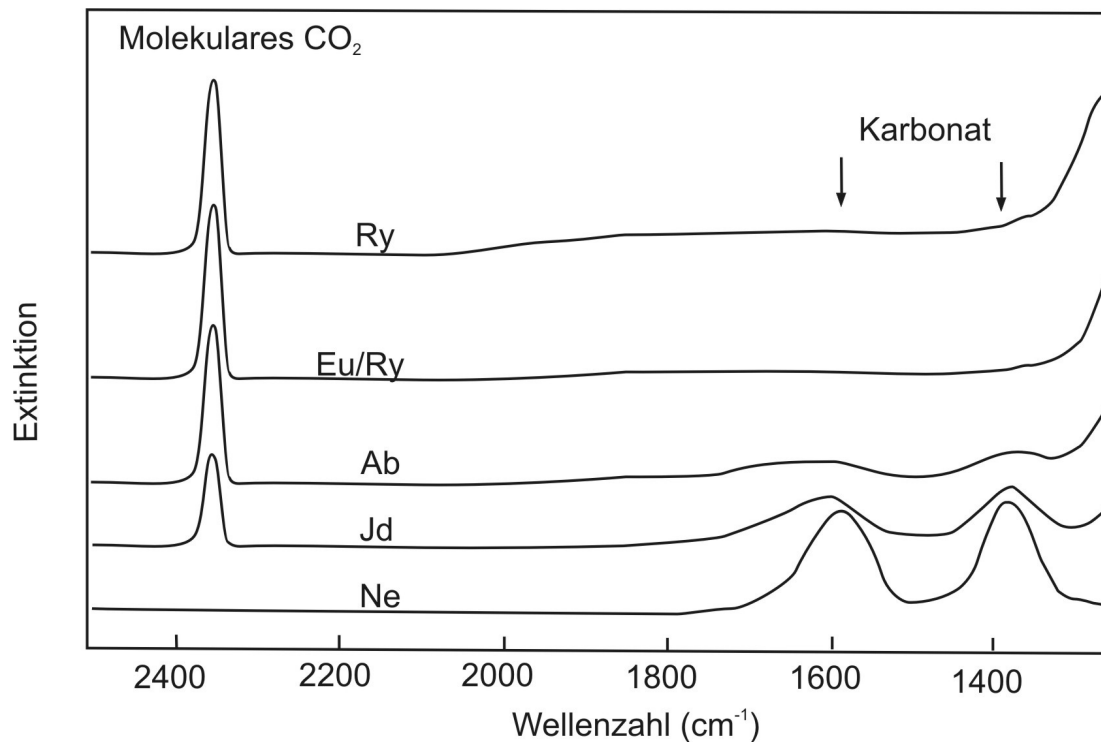


Abbildung 5: IR-Spektren von CO_2 -haltigen Gläsern im System $\text{NaAlSiO}_2\text{-SiO}_2$ geordnet nach steigendem SiO_2 Gehalt: Ne = NaAlSiO_4 , Jd = $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, Ab = $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Eu/Ry = $\text{NaAlSi}_5\text{O}_{12}$, Ry = $\text{NaAlSi}_6\text{O}_{14}$ (Blank und Brooker, 1994).

Die Bande von molekularem CO_2 befindet sich in Silikatgläsern bei 2352 cm^{-1} und unterscheidet sich damit von freiem gasförmigen CO_2 mit einer korrespondierenden ν_3 -Streckschwingungsposition bei 2348 cm^{-1} (Brey, 1976; Blank et al., 1993). Die IR-Absorptionsbanden bei $1375 - 1680\text{ cm}^{-1}$ werden den ν_3 -Streckschwingungen von verzerrten Karbonatgruppen zugeordnet, die sich zu einer Absorptionsbande mit einer Wellenzahl von $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ reduziert, wenn alle C-O-Bindungen identisch sind (Fine und Stolper, 1985). Die Banden mit Wellenzahlen bei 1610 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} in Schmelzzusammensetzungen mit höheren SiO_2 -Gehalten repräsentieren möglicherweise zwei separate Karbonatgruppen (Stolper et al., 1987). Die $1680 - 1375\text{ cm}^{-1}$ Bandenaufspaltung entsteht so vermutlich durch eine stärker verzerrte Karbonatgruppe, als die Bandenaufspaltung mit $1610 - 1375\text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der Bande dieser stärker verzerrten Karbonatgruppe erhöht sich mit dem SiO_2 -Anteil in der Schmelzzusammensetzung (Blank und Brooker, 1994). Die Existenz zweier separater Karbonatgruppen in Gläsern mit albitischer Zusammensetzung

wurde auch von der Forschergruppe um Kohn nachgewiesen (Kohn et al., 1991).

IR-Spektren von Gläsern mit einer Zusammensetzung auf der Basis von $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zeigen, dass sich die Aufspaltung der ν_3 -Karbonat-Streckschwingung mit zunehmendem Anorthitanteil verringert, was auf eine Verringerung des Verzerrungsgrades der Karbonatgruppe innerhalb der Silikatstruktur hindeutet (Blank und Brooker, 1994).

Einige Untersuchungen an CO_2 -haltigen Albitgläsern (Abbildung 6) zeigen, dass die CO_2 -Speziation vermutlich von Synthesedruck und Synthesetemperatur abhängt (Mysen, 1976; Stolper et al., 1987).

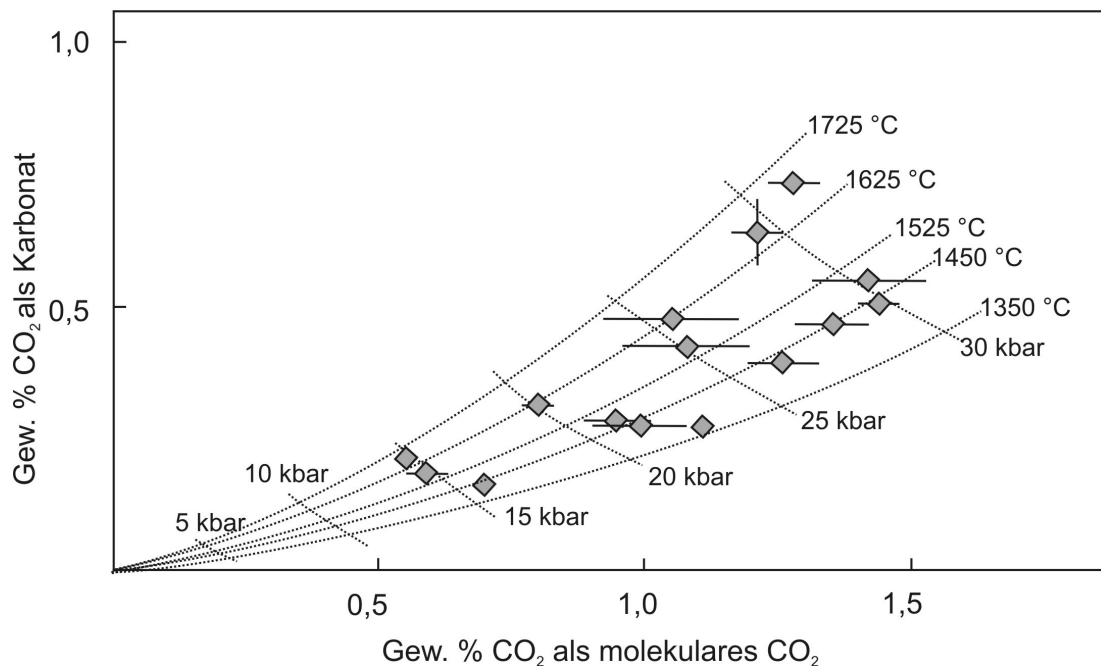


Abbildung 6: CO_2 -Speziation in Albitgläsern mit unterschiedlichen Synthesebedingungen (Stolper et al., 1987).

Die beobachteten Änderungen in der CO_2 -Speziation durch eine Variation von Synthesetemperaturen können in diesem Fall jedoch nicht einfach auf den bloßen Einfluss der Temperatur zurückgeführt werden, weil bei der Glasbildung, die CO_2 -Speziation immer bei der so genannten Glastransformationstemperatur T_G eingefroren wird. Bereits zu Beginn der 90er Jahre kritisieren Autoren in diesem Zusammenhang, dass die Glastransformation nur von wenigen experimentellen Studien bei der

Interpretation von Speziationsdaten aus Gläsern berücksichtigt wird (Dingwell und Webb, 1990). Ohne die Betrachtung der Glastransformation, können Untersuchungen von Gläsern nicht verwendet werden, um die Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Speziation in der korrespondierenden Schmelze zu untersuchen. Das Gleichgewicht zwischen molekularem CO_2 und Karbonat wird sehr schnell oberhalb der Glastransformationstemperatur in der Schmelze eingestellt, so dass die CO_2 -Speziation nicht bei der Synthesetemperatur eingefroren wird, sondern bei der viel niedrigeren Glastransformationstemperatur T_G .

Die Glastransformation beschreibt dabei den Übergang von einem schmelzflüssigen in einen glasförmigen Zustand, bei dem die Schmelze nicht mehr in der Lage ist, auf sich ändernde externe Störgrößen (ΔT , Δp) durch Gleichgewichtsreaktionen kompensatorisch einzuwirken. Die Glastransformation ist eine kinetische Barriere, die das Verhalten von Silikatschmelzen in zwei Typen einteilt: flüssig und glasartig (Dingwell und Webb, 1990). Die Glastransformationstemperatur T_G ist dabei innerhalb einer Schmelzzusammensetzung abhängig von der Abschreckrate und kann als Funktion von Zeit und der reziproken Temperatur dargestellt werden. In Abbildung 7 ist die Glastransformationskurve als Funktion von Zeit und Temperatur als Kurve gezeigt. Die Zeit, die es bei einer bestimmten Abschreckrate braucht um ein Gleichgewicht herzustellen, ist konstant und unabhängig von der Temperatur (Moynihan et al., 1976). Aus diesem Grund stellen die horizontalen Linien in Abbildung 7 den Zeitraum dar, der benötigt wird, um während der Glastransformation und einer bestimmten Abschreckrate ein Gleichgewicht herzustellen. Die eigentliche Schmelzsynthese ist durch den Punkt A repräsentiert bei einer hohen Temperatur T_{Schmelze} und einer langen Synthesezeit im Feld der Schmelze. Beim Abschrecken ist die Glastransformationstemperatur T_G des resultierenden Glases durch die relativ langsame Abschreckrate zum Beispiel in einer Piston-Zylinder-Apparatur im Punkt B festgelegt. (Morizet et al., 2001)

kann getempertes Glas bei einer Temperatur T_2 im nichtequilibrierten Glasfeld verbleiben, es sei denn die Zeit reicht aus, um die Glastransformationskurve im Punkt D zu erreichen (Morizet et al., 2001). Die Punkte B, C und D, die sich durch unterschiedliche Abschreckraten ergeben, liegen alle bei unterschiedlichen Temperaturen auf der Glastransformationskurve.

Erst durch einen Vergleich bestimmter CO_2 -Spezieskonzentrationen in Gläsern, die bei unterschiedlichen Glastransformationstemperaturen (T_1 , T_{Synthese} , T_2 in Abbildung 7) eingefroren wurden, kann überhaupt erst der direkte Temperatureinfluss auf die CO_2 -Speziation untersucht werden.

Basierend auf diesem Zusammenhang der Glastransformationstemperatur T_G , Zeit und der Temperatur wurden Temperexperimente an CO_2 -haltigen Gläsern durchgeführt, um den realen Einfluss der Temperatur auf die CO_2 -Speziation zu untersuchen (Morizet et al., 2001). Dabei wurde CO_2 -haltiges Jadeitglas bei 575 °C bis zu 24 h lang bei 1 bar getempert. Es zeigte sich, dass in dem bei 575 °C getemperten Glas die Konzentration von molekularem CO_2 gegenüber Karbonat im Vergleich zu dem in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierten Jadeitglas erhöht war. Die Ergebnisse aus diesen Temperexperimenten zeigen, dass die CO_2 -Speziation eine Funktion der Temperatur ist und sich mit steigender Temperatur auf die Seite von molekularem CO_2 hin verschiebt. Es wurde deshalb vermutet, dass der Anteil an molekularem CO_2 in Silikatschmelzen bei hohen Temperaturen viel größer ist, als in den korrespondierenden Gläsern (Morizet et al., 2001). Die gleiche Beobachtung wurde an CO_2 -haltigen Albit- und Dazitgläsern gemacht (Nowak et al., 2003). Das Gleichgewicht der CO_2 -Speziesreaktion ist dabei:



Zu diesem Gleichgewicht gehört die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{O}^{2-}}} \quad (2)$$

wobei a Aktivitäten sind und O^{2-} ein Sauerstoffatom charakterisiert, das mit dem CO_2 zu Karbonat reagiert.

Ersetzt man näherungsweise die Aktivitäten durch die Konzentrationen der CO_2 -Spezies (c) und nimmt man weiter an, dass die Konzentration der reaktiven Sauerstoffatome (O^{2-}) für eine gegebene Schmelzzusammensetzung konstant ist, so kann diese Gleichung vereinfacht werden zu:

$$K = \frac{c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K wurde schließlich die Reaktionsenthalpie ΔH direkt abgeleitet (Morizet et al., 2001; Nowak et al., 2003). In Abbildung 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Allerdings konnten bisher keine in-situ Untersuchungen zur CO_2 -Speziation in Silikatschmelzen die Ergebnisse aus den Temperexperimenten bestätigen.

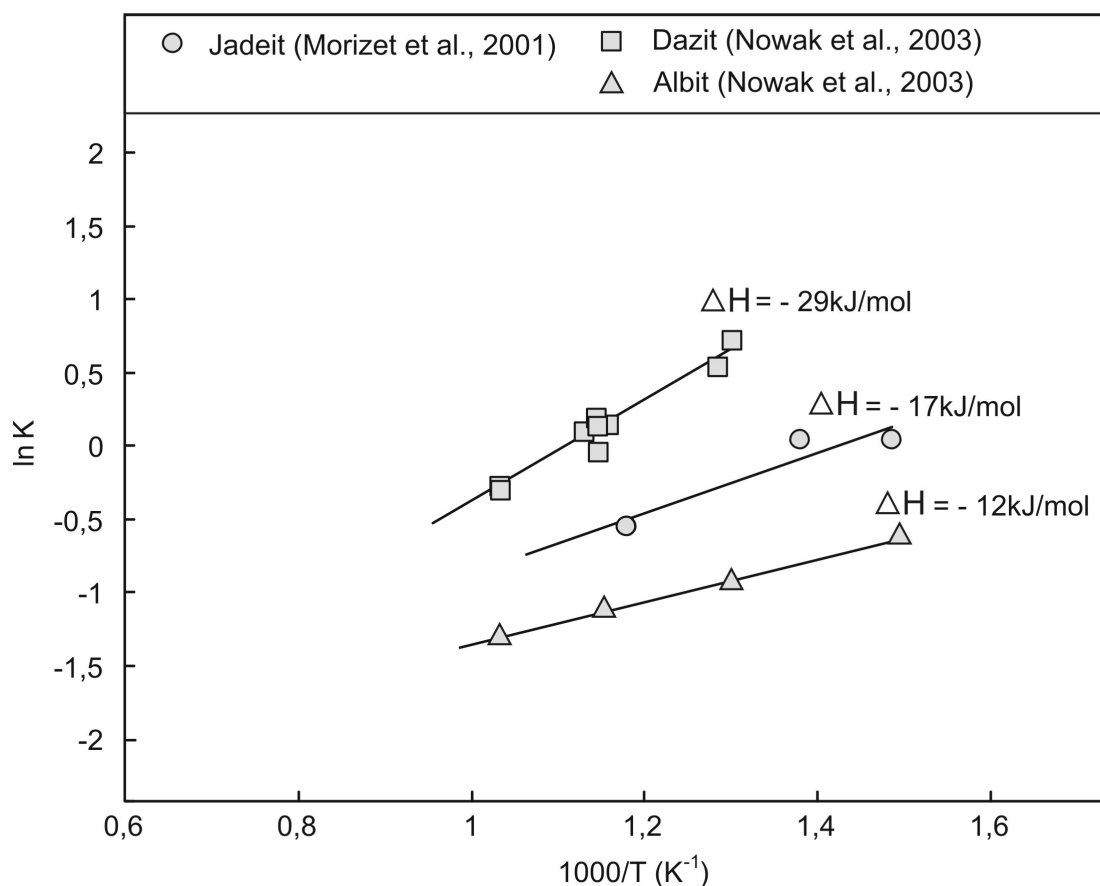


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ in getemperten Dazit-, Albit- und Jadeitgläsern (Morizet et al., 2001; Nowak et al., 2003). Die jeweiligen Reaktionsenthalpien ΔH sind angegeben.

1.3 Diffusivität von CO₂ und der Einfluss von CO₂ auf die physikalischen Eigenschaften von Schmelzen

CO₂ ist in der Lage vulkanische Entgasungsprozesse zu initiieren (Morizet et al., 2007), wobei die Diffusivität von CO₂ die Bildung einer separaten Gasphase in aufsteigenden Magmen beeinflusst. CO₂-Diffusionsdaten können so auch helfen Dekompressionspfade aufsteigender Magmen zu rekonstruieren (Watson et al., 1982).

Anfang der 80er Jahre wurden erste Diffusionsexperimente mit CO₂ in Silikatschmelzen durchgeführt (Watson et al., 1982). Dabei wurde die C¹⁴-Thin-Source-Tracer-Technik angewendet. Die Gläser wurden in direktem Kontakt zu einer mit C¹⁴ angereicherten Grenzfläche aus wässrigem Na₂CO₃ in eine Platinkapsel eingeschweißt und nach einer bestimmten Zeit bei vorgegebenem Druck und Temperatur abgeschreckt. Die CO₂-Diffusivitäten wurden dann aus Beta-Track-Karten abgeleitet, die an Querschnittsprofilen parallel zur Diffusionsrichtung der abgeschreckten Gläser erzeugt wurden. Dabei zeigte sich, dass die Schmelzzusammensetzung einen geringen Einfluss auf die CO₂-Diffusivität besitzt (Watson et al., 1982; Watson, 1991). Jüngere Untersuchungen zur CO₂-Diffusion als Funktion der Schmelzzusammensetzung zeigen übereinstimmend, dass die Mobilität von CO_{2,gesamt} in rhyolitischer bis hawaiitischer Schmelzzusammensetzung bei hoher Temperatur konstant bleibt (Nowak et al., 2004). In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die Diffusivität von CO_{2,gesamt} praktisch unabhängig ist von der Schmelzzusammensetzung. Die CO_{2,gesamt}-Diffusionskonstante beträgt in Silikatschmelzen mit rhyolitischer bis hawaiitischer Zusammensetzung bei 1350 °C und 5 kbar durchschnittlich $6,61 \times 10^{-12} \pm 1,22 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Nowak et al., 2004).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur CO₂-Speziation in Gläsern, die stark abhängig ist von der Schmelzzusammensetzung. Während in rhyolitischen Gläsern nur molekulares CO₂ vorliegt, ist in basaltischen Gläsern CO₂ ausschließlich als Karbonat gelöst (Behrens et al., 2003). Gläser intermediärer Zusammensetzung enthalten sowohl molekulares CO₂ als auch Karbonat (King und Holloway, 2002; Behrens et al., 2004).

Da sich die Diffusivität von $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ aus den einzelnen Diffusionsraten von in der Schmelze vorhandenem molekularem CO_2 und Karbonat ergibt, sollte ein Unterschied in der Diffusivität als Funktion der Schmelzzusammensetzung aufgrund von unterschiedlichen Spezieskonzentrationsverhältnissen zu erwarten sein. In einer Schmelze in der CO_2 beispielsweise nur als molekulares CO_2 gelöst vorliegt, sollte die Diffusivität von $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ insgesamt höher sein, als in einer Schmelze, in der CO_2 ausschließlich in Form von Karbonat gelöst ist, da man annehmen kann, dass die Karbonatgruppe stärker an die Silikatmatrix gebunden ist.

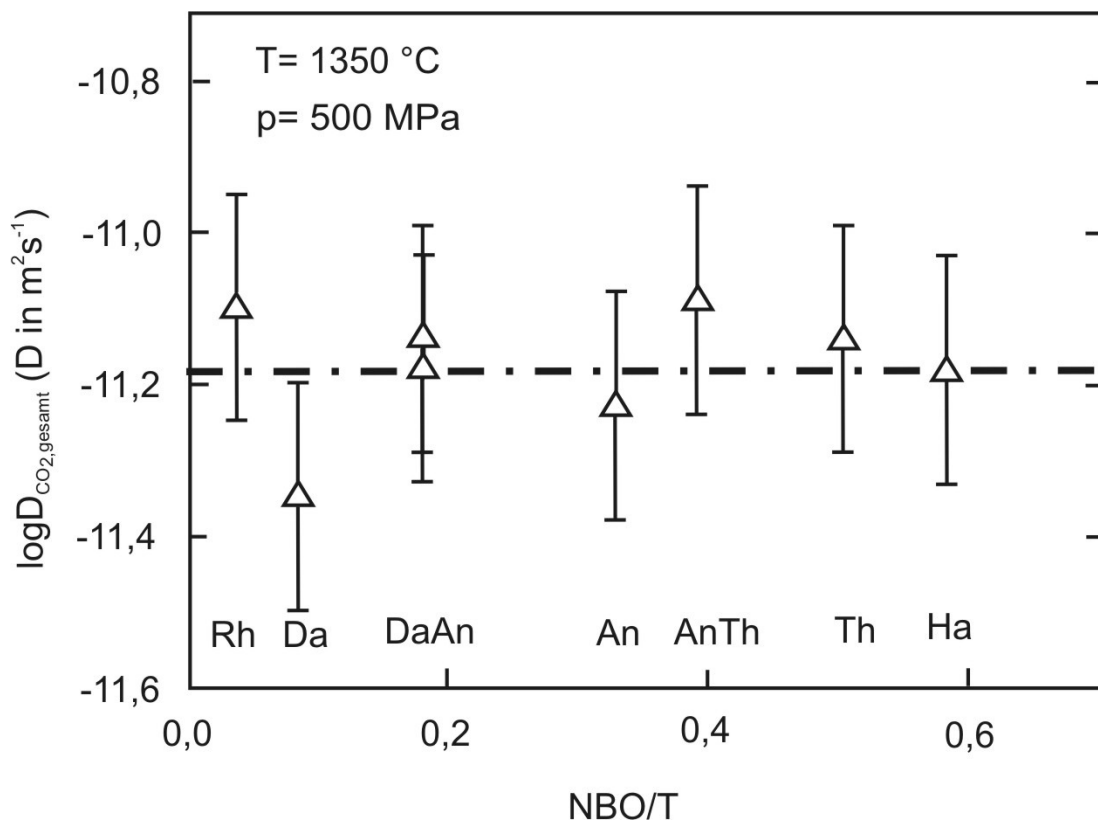


Abbildung 9: Diffusivität von $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ in Silikatschmelzen geplottet gegen das NBO/T-Verhältnis. Die Diffusivität von $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ist unabhängig von der Schmelzzusammensetzung. Schmelzen: Rh: Rhyolit, Da: Dazit, An: Andesit, Th: Tholeit, Ha: Haweii (Nowak et al., 2004).

Um die Diffusivität von molekularem CO_2 als Funktion der Schmelzzusammensetzung zu verstehen, ist die Betrachtung der Diffusion von Argon nützlich. Argon besitzt die gleiche Diffusivität wie molekulares CO_2 in rhyolitischer Schmelze. Deshalb eignet sich Argon gut, um die Diffusion von molekularem CO_2 besser zu verstehen (Carroll und Stolper, 1993;

Behrens und Zhang, 2001; Nowak et al., 2004). Ein Vorteil von Argon ist dabei auch, dass es zu keiner Umwandlung der diffundierenden Spezies kommt.

Im Gegensatz zur Diffusivität von $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$, die als Funktion der Schmelzzusammensetzung konstant bleibt, nimmt die Mobilität von Argon mit dem Depolymerisationsgrad als Funktion des NBO/T-Verhältnisses der Schmelze zu (Nowak et al., 2004). Die Zunahme der Ar-Diffusivität ist in Abbildung 10 als Funktion des NBO/T-Verhältnisses gezeigt.

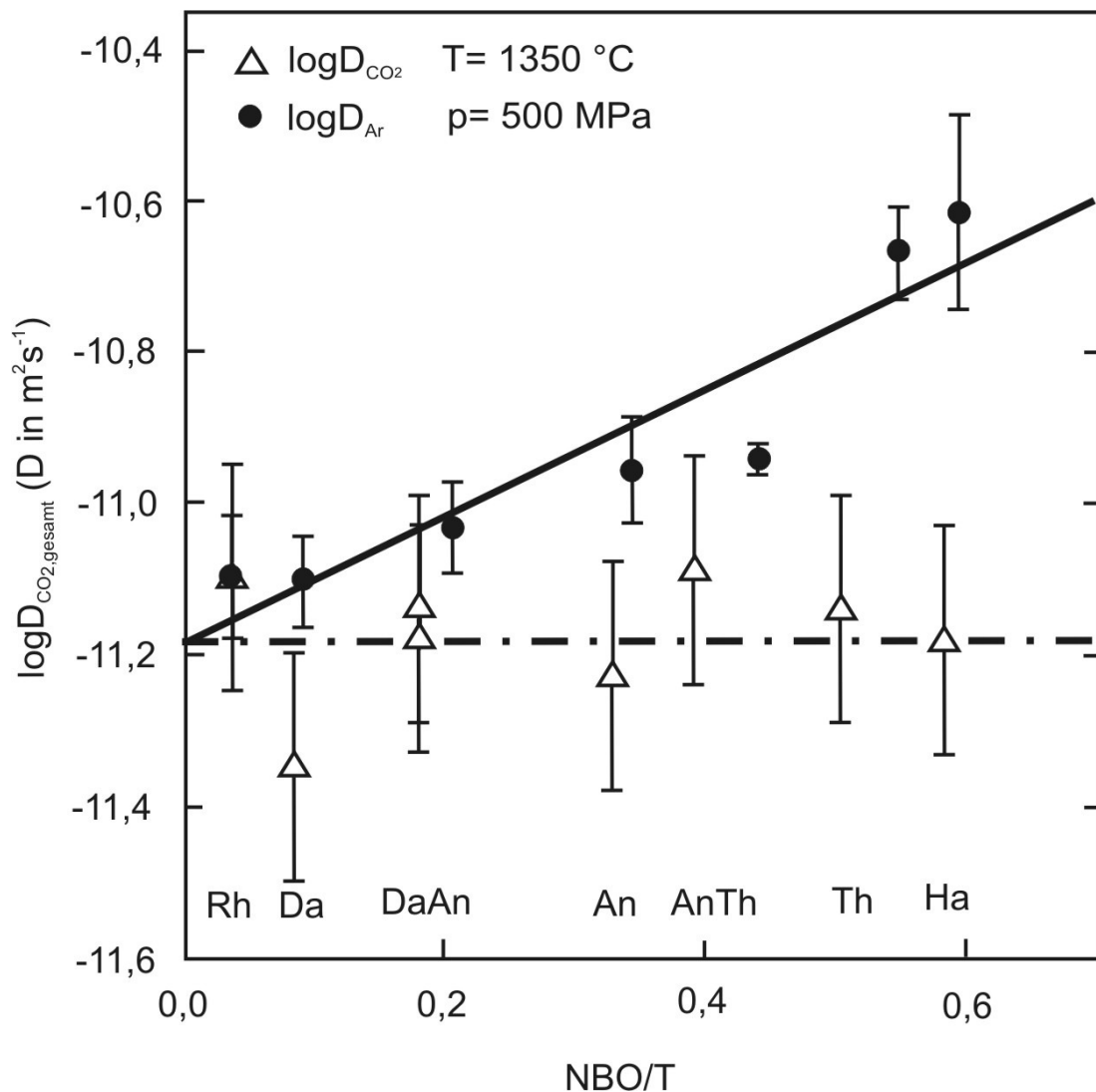


Abbildung 10: Vergleich der $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität (unterbrochene Linie) mit der von Argon (durchgezogene Linie) als Funktion des NBO/T-Verhältnisses (Nowak et al., 2004).

Unter der Annahme, dass die Ar-Diffusivität der von molekularem CO_2 entspricht, sollte daher die Mobilität von molekularem CO_2 mit steigendem NBO/T-Verhältnis in der Schmelze ebenfalls zunehmen (Abbildung 10).

Im Gegensatz zu molekularem CO_2 wird die Diffusivität von Karbonat aufgrund der Bindung im Silikatnetzwerk mit seiner aufgespalteten IR-Karbonatbande mit den viel kleineren Diffusionsraten Netzwurkbildender Kationen verglichen, die im Vergleich 2 bis 3 Größenordnungen kleiner sind (Nowak et al., 2004). Damit sollte die $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität mit steigendem NBO/T-Verhältnis der Schmelze deutlich abnehmen, wenn die in abgeschrecktem Glas beobachtete CO_2 -Speziation auch für die korrespondierende Schmelze repräsentativ ist. Demnach nimmt der Anteil an Karbonat mit steigendem NBO/T-Verhältnis gegenüber molekularem CO_2 immer mehr zu, wodurch sich dann die $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität in der Schmelze immer mehr an die Diffusion von Karbonat angleichen würde und so abnehmen würde –dies ist jedoch nicht der Fall.

Bereits oben beschriebene Temperexperimente an CO_2 -haltigen Dazit- und Albitgläsern nahe der Glastransformationstemperatur zeigen, dass sich das Gleichgewicht zwischen molekularem CO_2 und Karbonat mit steigender Temperatur auf die Seite von molekularem CO_2 hin verschiebt, so dass molekulares CO_2 auch in völlig depolymerisierten Schmelzen bei hohen Temperaturen eine große Rolle spielen könnte (Nowak et al., 2003). Nowak und Autoren gehen davon aus, dass die $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität selbst in depolymerisierter Schmelze noch bis zu 70 bis 80 % von molekularem CO_2 mitbestimmt wird (Nowak et al., 2004), auch wenn in abgeschreckten Gläsern dieser Art kein molekulares CO_2 nachweisbar ist. Aus diesem Grund sind letzten Endes in-situ Experimente nötig, um die Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Speziation eindeutig zu verifizieren.

Ein alternativer Mechanismus, welcher einer Abnahme der $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität mit steigendem NBO/T-Verhältnis entgegen wirken könnte, ist das mögliche Auftreten von „ionic pair“ Karbonaten in depolymerisierten Gläsern/Schmelzen, die mobiler sind, als die übrigen stärker an das Silikatnetzwerk gebundenen Karbonatgruppen (Brooker et al., 2001).

Im Zusammenhang mit der Diffusion von CO_2 in Silikatschmelzen, ist es wichtig auch den Einfluss von CO_2 auf die physikalischen Eigenschaften der Schmelze zu kennen.

In depolymerisierten Schmelzzusammensetzungen wie Na-Melilith lassen sich keine Änderungen der Viskosität über gelöstes CO_2 feststellen. Trotz der relativ hohen Löslichkeit von CO_2 in solchen basischen Magmen wird deren Viskosität durch die Präsenz von CO_2 kaum beeinflusst (Brearley und Montana, 1989).

Eine beobachtete Verringerung der Viskosität vollständig polymerisierter Albitschmelze um den Faktor 2, die ausschließlich auf die Lösung von CO_2 zurückgeführt wurde (Brearley und Montana, 1989), führt eine aktuellere Arbeit auf gewisse Wassergehalte zurück, die zusammen mit dem CO_2 -Gehalt in die Schmelze gelangt sind (Morizet et al., 2007).

Jüngste Arbeiten zeigen deutlich, dass CO_2 im Gegensatz zu H_2O keinen Einfluss auf die Viskosität einer Schmelze oder die Glastransformationstemperatur ausübt (Morizet et al., 2007). CO_2 scheint also die Viskosität von Silikatschmelzen nicht zu ändern. Jedoch hat CO_2 vermutlich einen wesentlichen Einfluss auf die Dichte. Eine geringere Dichte sollte den Aufstieg der Schmelze dabei wesentlich unterstützen.

1.4 Der Einfluss von CO_2 auf die Schmelzbildung im Erdmantel

Der Kohlenstoffgehalt der Erde liegt etwa in der Größenordnung von 0,11 Gew. %, was einer Masse von etwa $6,6 \times 10^{23}$ g Kohlenstoff entspricht ($\text{C}/^{36}\text{Ar}$: (Otting und Zehring, 1967); $\text{C}/^3\text{He}$: (Marty und Jambon, 1987)). Davon ist jedoch nur ein Bruchteil nahe der Erdoberfläche zu finden. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sich das größte Kohlenstoffreservoir der Erde im Mantel befindet (Javoy et al., 1982). Unter den erdähnlichen Planeten unseres Sonnensystems ist dies einzigartig, da beispielsweise die größte Menge an Kohlenstoff der Venus in ihrer Atmosphäre gebunden ist (Lecuyer et al., 2000).

Zahllose karbonatisierte Xenolithe (Lee et al., 2000; Laurora et al., 2001) und Karbonatite (Moine et al., 2004) aus dem oberen Erdmantel zeigen, dass

Kohlenstoff im Erdinneren überwiegend in Form von Karbonat vorkommt. Flüssigkeitseinschlüsse in Mantelmineralen sind zudem oft CO₂-reich (Roedder, 1965). Einschlüsse von Karbonat und von festem CO₂ in Diamant zeigen die hohe Stabilität unter hohem Druck und hoher Temperatur (Schrauder und Navon, 1993; Wang et al., 1996). Neben Diamant zählt Moissanit (SiC) zu den seltensten Mantel-Xenokristallen der Erde überhaupt, was gleichzeitig als deutlicher Hinweis auf deren begrenzte Bedeutung als Kohlenstoffträger im Erdinneren gewertet werden kann.

Einen wichtigen Hinweis darauf, dass das Kohlenstoff-Budget des Mantels durch geringe Mengen an Kohlenstoff reiche Phasen wie Karbonat dominiert wird, konnten Shcheka und Keppler (2006) geben. Sie konnten zeigen, dass die gesteinsbildenden Minerale des Erdmantels nur außerordentlich geringe Konzentrationen von Kohlenstoff lösen können (Shcheka et al., 2006).

Die Stabilität von Karbonat bis zu sehr hohen Drücken konnte in zahlreichen Experimenten gezeigt werden. Magnesit koexistiert zusammen mit Enstatit bei 15 GPa, mit MgSiO₃-Perovskit bei 26 GPa (Katsura und Ito, 1990) und zusammen mit Perovskit und Ferroperiklas bei einem Druck von bis zu 50 GPa. Eine Hochdruckmodifikation von Magnesit ist sogar bis zur Basis des unteren Mantels stabil (Isshiki et al., 2004; Skorodumova et al., 2005). Jedoch sehen einige Autoren die Stabilität der oxidierten Form von Kohlenstoff auf die obersten 200 km des Mantels beschränkt (Wood et al., 1996). Eine Reduktion von Karbonat in tieferen Schichten des Erdmantels ist möglich. Eine Reduktion von Magnesit durch Fe-S-O-Schmelzen wurde bei einem Druck von 75 kbar und 1300 °C bereits experimentell nachgewiesen (Gunn und Luth, 2006).

Dennoch scheint Karbonat vermutlich der wichtigste Kohlenstoffträger im oberen Erdmantel zu sein. Deshalb wurden bereits frühzeitig zahlreiche Experimente zur Rolle von CO₂ in Mineralvergesellschaftungen des oberen Erdmantels durchgeführt und zwar vornehmlich im CMS-CO₂-System (Wyllie und Huang, 1976; Wyllie, 1977; Eggler, 1978) wie auch CMAS-CO₂-System (Dalton und Presnall, 1998). Die Ergebnisse der frühen Studien ließen vermuten, dass beim Aufschmelzen von karbonatisiertem Peridotit die erste auftretende Schmelze CO₂-reich ist (> 40 Gew. % CO₂), was durch spätere

Studien bestätigt wurde (Dalton und Presnall, 1998). Auch in Olivin-Melilitit wurde unter den Bedingungen des oberen Erdmantels bereits beobachtet, dass CO_2 unter Subsolidus-Bedingungen als Karbonat vorliegt und sich über dem Solidus in der Schmelze löst (Brey und Green, 1976). Dies ließ die Vermutung zu, dass einige Karbonatite möglicherweise primäre Schmelzen aus der oberen Erdkruste repräsentieren (Bailey, 1993). Auch die Rolle von CO_2 bei der Bildung von Kimberliten wird diskutiert. Während länger davon ausgegangen wurde, dass Kimberlite durch eine partielle Schmelzbildung in einem karbonatisierten Granat-Peridotit im Stabilitätsfeld von Diamant unter den Bedingungen des oberen Erdmantels entstanden (Canil und Scarfe, 1990), wird heute eher vermutet, dass die Kimberlite aus größerer Tiefe - möglicherweise aus dem Bereich der Übergangszone - stammen könnten (Ringwood et al., 1992). Die Bildung von Karbonatit oder Kimberlit im oberen Erdmantel wird in jedem Fall durch das Phasendiagramm von karbonatisiertem Lherzolit kontrolliert (Eggler, 1987; Dalton und Presnall, 1998). In Abbildung 11 ist das CMAS- CO_2 -System mit der Soliduskurve für karbonatisierten Lherzolit gezeigt (Dalton und Presnall, 1998). Das charakteristischste Merkmal ist der nahezu isobare Abfall der Solidustemperatur bei 20 kbar bei der CO_2 in eine feste Phase (Dolomit) übergeht. Der Solidus mündet im invarianten Punkt A bei 26 kbar und 1230 °C (Abbildung 11). An diesem Punkt A läuft folgende Reaktion ab (Dalton und Presnall, 1998):



Bei dieser Reaktion wird jedoch nicht stöchiometrischer Dolomit gebildet. Es handelt sich vielmehr um eine Vergesellschaftung von Dolomit und Kalzit (Dalton und Wood, 1993). Die Reaktion im invarianten Punkt B bei 48 kbar und 1320 °C (Abbildung 11) markiert den Übergang von einem Dolomit zu einem Magnesit-haltigen Lherzolit (Dalton und Presnall, 1998):



Innerhalb des CMAS- CO_2 -System liegt CO_2 bei Drücken oberhalb von 26 kbar nur noch in Form von Karbonat vor.

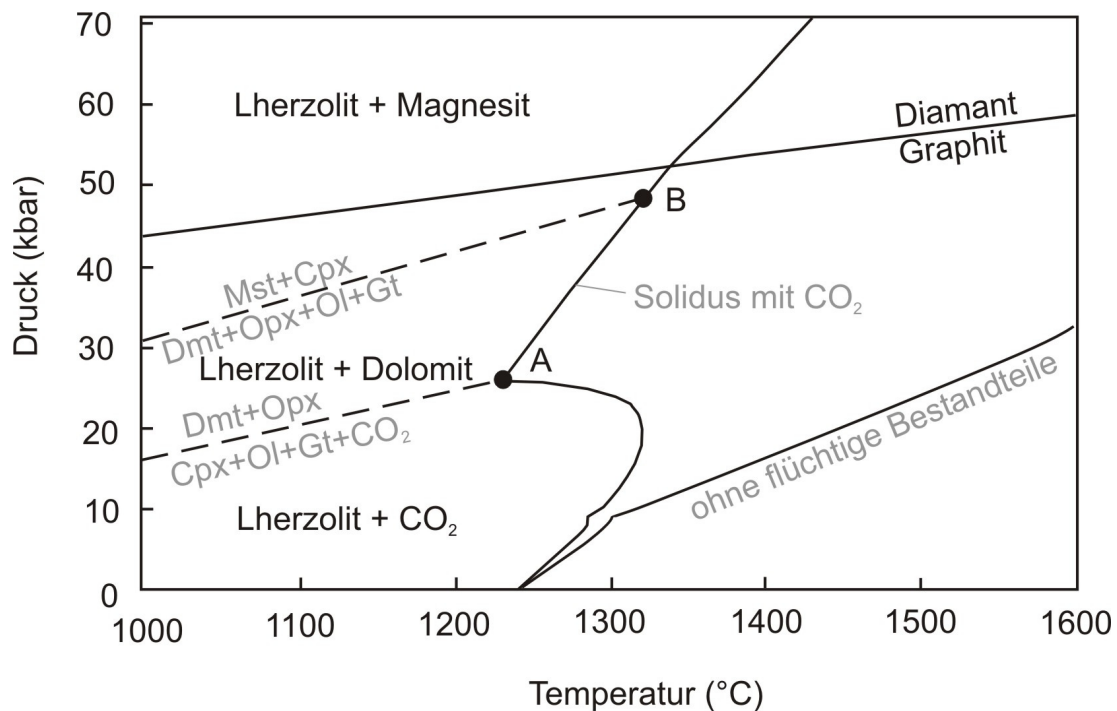


Abbildung 11: CMAS-CO₂-System mit Solidus-Kurve für karbonatisierten Lherzolite (Dalton und Presnall, 1998). Der Lherzolite-Solidus ohne flüchtige Bestandteile ist von (Gudfinnsson und Presnall, 1996).

CO₂ in Form von Karbonat hat einen großen Einfluss auf die Schmelzbildung im Mantel. Dagegen wäre der Einfluss auf die Schmelzbildung im Mantel minimal, wenn der Kohlenstoff ausschließlich in Form von immobilem Diamant vorliegen würde (Luth, 1999).

In zahlreichen Experimenten konnte gezeigt werden, dass ein karbonathaltiger Mantel bei deutlich niedrigeren Temperaturen anfängt zu schmelzen als ein Mantel ohne CO₂ (Gudfinnsson und Presnall, 2005). In Abbildung 12 ist deutlich der Einfluss von CO₂ auf die Schmelzbildung eines Granat-Lherzolites zwischen 30 und 80 kbar erkennbar. Der Solidus wird bei 40 kbar um 400 °C erniedrigt. Der CO₂-Gehalt beeinflusst dabei nicht nur die Schmelzpunktniedrigung sondern auch die Zusammensetzung der entstehenden partiellen Schmelze. Mit steigendem CO₂-Gehalt nimmt der SiO₂-Gehalt der Schmelze zunehmend ab (Abbildung 12). So entstehende partielle Schmelzen sind gleichzeitig ein Sammelbecken für sämtliche inkompatiblen Elemente des Mantels.

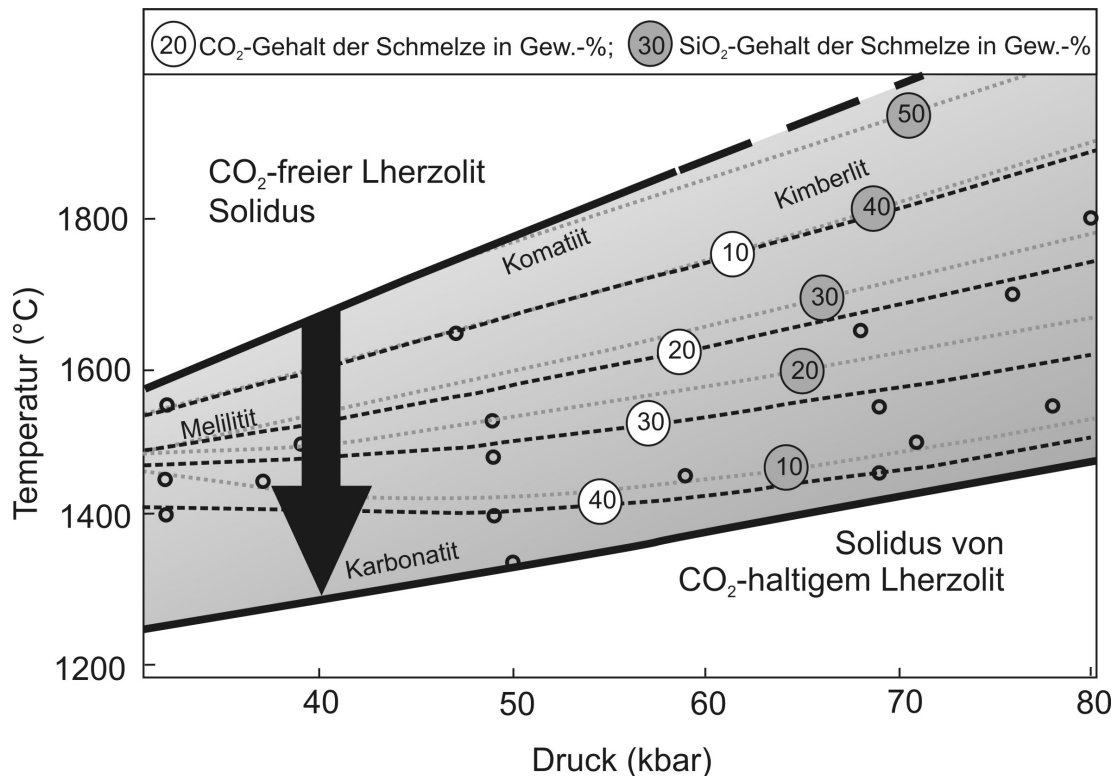


Abbildung 12: Einfluss der CO₂-Konzentration auf den Solidus eines Granat-Lherzolites zwischen 30 und 80 kbar und resultierende Gehalte von CO₂ und SiO₂ der resultierenden Schmelze, nach Gudfinnsson und Pressnall (2005).

1.5 Einfluss von CO₂ auf die Schmelzbildung in der Erdkruste

Ein reines CO₂-Fluid, das mit einem haplogranitischen System in der Erdkruste koexistiert, hat aufgrund seiner relativ geringen Löslichkeit in sauren Schmelzen kaum einen Einfluss auf den Solidus. Bei 5 kbar wird der Schmelzpunkt gerade einmal um etwa 40 °C erniedrigt (Keppler, 1989). Die Schmelzpunkterniedrigung ist in Abbildung 13 gezeigt.

Der primäre Einfluss von CO₂ auf die Schmelzpunkterniedrigung im Erdmantel ist dagegen aufgrund der hohen Löslichkeit von CO₂ viel größer: bei 40 kbar beispielsweise etwa 400 °C (Gudfinnsson und Presnall, 2005).

Demnach beeinflusst CO₂ die Schmelzbildung in der Erdkruste auf eine andere Art als im Erdmantel. In der Erdkruste agiert CO₂ in einem koexistierenden H₂O-CO₂-Fluid als Verdünner der H₂O-reichen Phase. Die Fähigkeit von H₂O Schmelzpunkte um mehrere 100 °C zu erniedrigen und die Viskosität von Schmelzen zu verringern (Behrens und Gaillard, 2006), wird mit steigendem CO₂-Stoffmengenanteil immer mehr eingeschränkt.

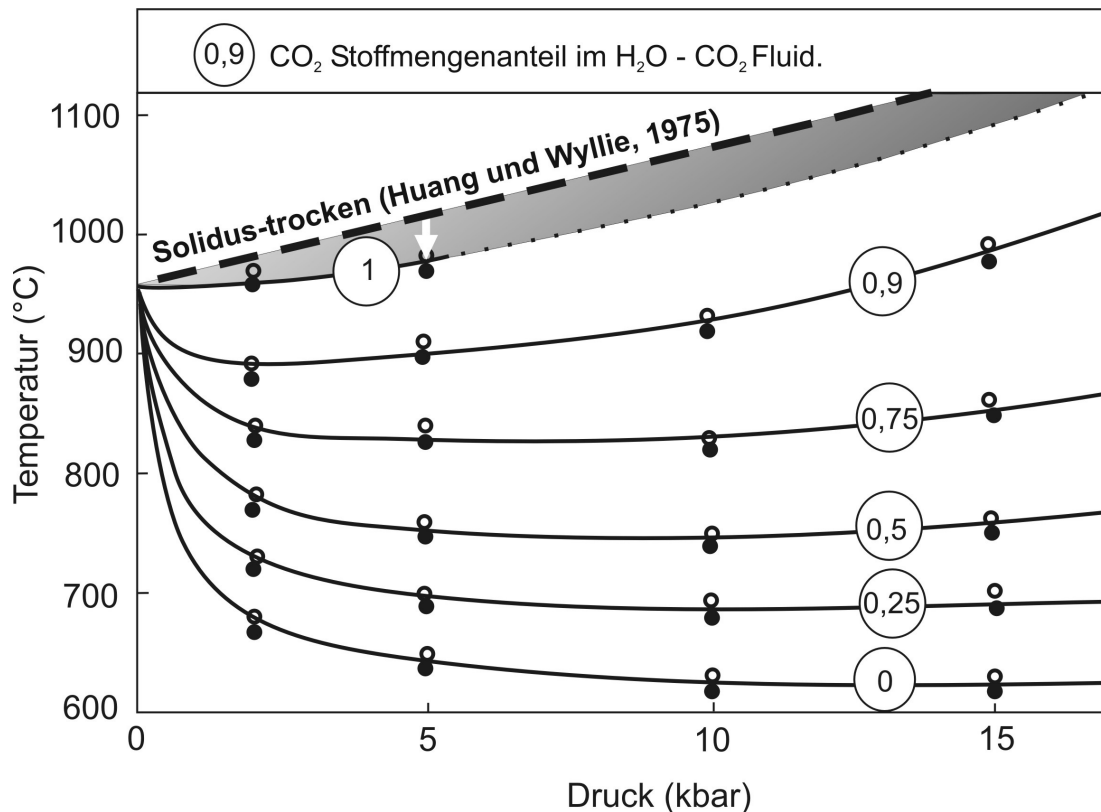


Abbildung 13: Fluidgesättigte Solidi im System Haplogranit-H₂O-CO₂ (Keppler, 1989) mit Na:K = 1:1. Zahl in Kreis: CO₂-Stoffmengenanteil im CO₂-H₂O-Fluid. Unterbrochene Linie: trockener Solidus (Wyllie und Huang, 1975). Grauer Bereich: Schmelzpunktniedrigung durch reines CO₂.

Damit beeinflusst CO₂ die Schmelzbildung in der Erdkruste indirekt. CO₂ bewirkt eine Erweiterung des Temperaturbereichs zwischen dem Beginn einer granulitfaziellen Metamorphose und einer beginnender Schmelzbildung. Bei einem CO₂-Stoffmengenanteil von 0,9 und einem korrespondierendem H₂O-Stoffmengenanteil von 0,1 im Fluid erweitert sich der Bereich granulitfazieller Metamorphose unabhängig vom Druck auf etwa 600 °C bis 900 °C (Keppler, 1989).

Granulite sind ein wichtiger Bestandteil der unteren Erdkruste. Flüssigkeitseinschlüsse in Granuliten sind oft CO₂-reich (Selverstone, 1982; Tsunogae et al., 2002; Sarkar et al., 2003), so dass vermutet wurde, dass die Bildung der meisten Granulite in Gegenwart eines CO₂-reichen Fluids mit einem geringen H₂O-Stoffmengenanteil von 0,1 - 0,3 (Wells, 1979) erfolgt sein muss. Dies führte zu der Annahme, dass die Granulite über ein weit verbreitetes „CO₂-flushing“ entstanden sein müssen, wobei ein stetiger CO₂-

Zustrom aus dem Erdmantel - mit karbonatisiertem Peridotit als CO_2 -Quelle - das Wasser in der unteren Erdkruste verdrängt hat (Newton et al., 1980). Auch in jüngerer Zeit wird diese These noch in Betracht gezogen (Santosh und Omori, 2008). Jedoch kann sich die Zusammensetzung von Flüssigkeitseinschlüssen besonders während einer Metamorphose und Deformation ändern. H_2O kann aus Flüssigkeitseinschlüssen über mobile Versetzungslinien, kleine interkristalline Brüche oder Kanäle leicht abtransportiert werden (Bakker und Jansen, 1990; Hollister, 1990; Bakker und Jansen, 1991), so dass am Ende CO_2 in den Flüssigkeitseinschlüssen dominiert.

Bei der Granulitbildung spielen vermutlich eher entwässernde Schmelzen eine wichtige Rolle. Partielle Schmelzen könnten, über einen langen Zeitraum gesehen, sämtliches Wasser aufgenommen haben und den Granuliten so durch ihren Aufstieg kontinuierlich sämtliches Wasser entzogen und am Ende einen trockenen Granulit zurückgelassen haben (White und Powell, 2002).

1.6 CO_2 -Entgasung und der Einfluss von CO_2 auf Eruptionsmechanismen

Die Rolle von CO_2 in der Dynamik aufsteigender Magmen bei explosiven Eruptionen liegt vor allem darin, dass schon eine geringe Menge an gelöstem CO_2 die Fluid-Sättigungsgrenze von Magmen zu höheren Drücken und damit zu größeren Tiefen hin verschiebt (Holloway, 1976; Dixon und Stolper, 1995; Papale und Polacci, 1999). CO_2 bestimmt, in welcher Tiefe die Sättigungsgrenze für flüchtige Bestandteile und die Fragmentationsgrenze überschritten wird. CO_2 unterscheidet sich im Löslichkeitsverhalten klar von H_2O . Im Vergleich zu H_2O besitzt CO_2 eine viel geringere Löslichkeit in Silikatschmelzen mit granitischer Zusammensetzung (Wyllie und Tuttle, 1959). Durch die geringere Löslichkeit erreicht CO_2 die Sättigungsgrenze in einem aufsteigenden Magma eher als H_2O . Bei der Entgasung von Tholeiten wird beispielsweise durch eine starke Fraktionierung von CO_2 in die Dampfphase hinein nahezu sämtliches CO_2 entgast, noch bevor signifikante Mengen an H_2O in die Dampfphase übergehen können (Dixon, 1997).

Damit scheint CO_2 die treibende Kraft bei der Blasenbildung in aufsteigenden Magmen zu sein und übt so vermutlich einen großen Einfluss auf die Explosivität bei Vulkanausbrüchen aus (Papale und Polacci, 1999). Der Effekt von CO_2 auf die Blasenbildung in einer Schmelze erfordert dabei wahrscheinlich eine bestimmte CO_2 -Mindestkonzentration. Während diese Mindestkonzentration in rhyolitischer Schmelze mit über 800 bis 1100 ppm CO_2 (Mourtada-Bonnefoi und Laporte, 2002) in der Natur relevant sein kann, wird die CO_2 -Mindestkonzentration in Basalt zwischen 880 bis 1480 ppm, bei der ein Einfluss von CO_2 auf die Blasenbildung beobachtet werden kann (Bai et al., 2008) in natürlichen Schmelzen wohl ohnehin überschritten.

Die Entgasung großer Mengen CO_2 während der Bildung großer Eruptivzentren (LIP) und Flutbasaltdecken wird schon länger als Ursache für Massenaussterbeereignisse in der Erdgeschichte diskutiert (Kerr, 1998; Morgan et al., 2004). Jedoch ist der Zusammenhang zwischen der Bildung gigantischer Flutbasaltdecken und Massenaussterbeereignisse noch nicht ausreichend verstanden. Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Prozesse ist noch nicht klar, was passiert, wenn große Mengen an CO_2 in die Atmosphäre abgegeben werden. Einer Klimaerwärmung durch die Entgasung großer Mengen an CO_2 könnten beispielsweise eine verstärkte Verwitterung der neu gebildeten Basalte (Dupre et al., 2002) und eine Abschwächung der Sonneneinstrahlung durch vulkanische Sulfat-Aerosole und Asche entgegenwirken (Dessert et al., 2003). Andererseits könnte ein Großteil von entgastem CO_2 über die Meere gebunden werden (Caldeira und Wickett, 2003). Eine resultierende Erniedrigung des Meerwasser pH-Wertes durch die Bildung von Kohlensäure könnte zum Zusammenbruch der Nahrungskette führen, da karbonatische Schalen von Meeresorganismen angegriffen oder nicht mehr ausgebildet werden können (Knoll et al., 1996; Orr et al., 2005). Auch könnte CO_2 verschiedene Folgeprozesse in Gang bringen, die ihrerseits das Klima beeinflussen und Massenaussterbeereignisse induzieren könnten. Eine durch CO_2 verursachte Erderwärmung könnte beispielsweise die Sauerstofflöslichkeit im Meerwasser reduzieren (Grard et al., 2005) und die Freisetzung großer Mengen von Methan aus Gashydraten am Meeresboden fördern (Kiehl und Shields, 2005).

Obwohl Massenaussterbeereignisse oft mit der Bildung von LIP in Verbindung gebracht wurden (Courillot und Renne, 2003), ist der direkte Zusammenhang der Ereignisse nicht voll verstanden. Kürzlich veröffentlichte Daten belegen jedoch einen direkten Zusammenhang zwischen der Bildung karibischer Flutbasalte und einem „anoxischen“ Ereignis (OAE) im Meer der Kreidezeit über $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Isotopie (Turgeon und Creaser, 2008).

2. Experimentelle Methoden

2.1 Synthese CO₂-freier Gläser

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung der CO₂-Speziation in Silikatschmelzen dienen unterschiedliche Gläser, die entweder in ihrer Zusammensetzung natürlichen Schmelzen nahe kommen oder wegen besonderer Schmelzeigenschaften ausgewählt wurden.

Es wurden Gläser mit Dazit-, Phonolit- und Basaltschmelzzusammensetzung, wie auch niedrigschmelzende Alkalisilikatgläser und Gläser mit unterschiedlichen Albit- zu Diopsidverhältnissen synthetisiert. Alle Glaszusammensetzungen sind frei von Eisen, um Redoxreaktionen zu vermeiden. Eisengehalte in natürlichen basaltischen Schmelzzusammensetzungen wurden bei der Synthese von basaltischem Andesitglas durch einen entsprechenden Gehalt an Mangan ersetzt.

Bei allen Glassynthesen wurden reine Oxide oder Karbonate verwendet. In Tabelle 1 sind die jeweiligen Reinheiten (trocken) angegeben. Die Chemikalien wurden vor dem eigentlichen Abwiegen für 48 h in einem Ofen bei 120 °C getrocknet. Das Abwiegen der einzelnen Oxidpulver erfolgte mit Hilfe einer Hochpräzisionswaage (Mettler AT261 Delta Range) mit einem Fehler von $\pm 10 \mu\text{g}$. Nach dem Wiegen wurde die jeweilige Menge an Oxid- oder Karbonat-Pulver direkt in einen gereinigten Achatmörser gegeben und danach abgedeckt. Nach dem kompletten Abwiegen der Glaszusammensetzung für insgesamt 10 g Ausgangsmaterial folgte eine Homogenisierung des Gemisches im Achatmörser nach Zugabe von absolutem Ethanol mit einem Achatstößel per Hand. Das Ethanol wurde mit Hilfe einer Rotlichtlampe verdampft. Vor dem eigentlichen Schmelzen wurde die Mischung dekarbonatisiert, da die Alkalien in Form von Karbonaten zugegeben wurden.

Tabelle 1: Ausgangsmaterialien und chemische Reinheit für die Synthese der verwendeten Gläser (Produzentenangabe).

Oxid	Chemische Reinheit (%)	Produzent
SiO ₂	99,9	ChemPur
Al ₂ O ₃	99,999	ChemPur
Mn ₂ O ₃	99,0	ChemPur
MgO	99,5	Johnson Matthey GmbH
TiO ₂	99,8	Aldrich
CaO	99,9	Aldrich
CaCO ₃	99,9	ChemPur
Na ₂ CO ₃	99,995	ChemPur
Na ₂ SiO ₃	> 97	Fluka
K ₂ CO ₃	99,99	Merck

Zur Dekarbonatisierung wurde die Mischung bei 1 bar in einem Platintiegel innerhalb von 15 h in einem Muffelofen auf 1100 °C hoch geheizt und 2 h auf dieser Temperatur gehalten. Auf diese Weise konnten die Glasszusammensetzungen dekarbonatisiert werden.

Die Dekarbonatisierung der Alkalisilikatglasmischung erfolgte gesondert, da diese zu starkem Schäumen neigte. Der Karbonatanteil in der Mischung wurde zunächst halbiert, indem Na₂CO₃ durch Na₂SiO₃ ersetzt wurde. Die gleiche Menge der Probe wurde auf zwei Platintiegel verteilt und der Temperaturpfad des Muffelofens angepasst (in 14 h auf 700 °C in 7 h auf 1100 °C und 2 h halten). Um jedoch nahezu sämtliches CO₂ aus der Alkalisilikatglasmischung zu entfernen, bedurfte es eines 30 min langen Temporns bei 1500 °C, obwohl die Zusammensetzung bereits bei 1 bar und 700 °C vollständig aufgeschmolzen ist.

Der eigentliche Schmelzvorgang erfolgte in Hochtemperaturöfen mit Heizelementen aus Molybdänsilizid und einem Heizbereich zwischen 1000 °C und 1700 °C. Die Platintiegel mit den dekarbonatisierten

Schmelzmischungen wurden bei 1000 °C in den Ofen gestellt und danach bis maximal 1600 °C manuell hoch geheizt. Nach 2 h wurde der Platintiegel aus dem Ofen genommen und sofort in destilliertes Wasser gehalten, ohne dass jedoch Wasser in Kontakt zur Probe kommen konnte. Danach wurde das Glas für die weitere Verwendung in einem Exikator zwischengelagert.

2.2 Synthese CO₂-haltiger Gläser

Die geringe Löslichkeit von CO₂ in den meisten Schmelzzusammensetzungen erforderte eine Synthese CO₂-haltiger Gläser unter hohem Druck. Deshalb wurden die meisten CO₂-haltigen Gläser mit der Piston-Zylinder-Apparatur bei einem Druck von 20 kbar und einer Temperatur von 1600 °C synthetisiert. Um den Einfluss von hohem Druck auf die CO₂-Speziation in Silikatschmelzen zu untersuchen wurden CO₂-haltige Gläser bis zu 120 kbar und 2200 °C in Multi-Anvil-Pressen synthetisiert und abgeschreckt. Auf beide Syntheseapparaturen wird im Folgenden eingegangen.

2.2.1. Piston-Zylinder-Apparatur

Die Piston-Zylinder-Apparatur wurde verwendet um CO₂-haltiges Silikatglas von Schmelzen mit einer Probenmenge von durchschnittlich 0,15 g bei hohem Druck und Temperatur zu synthetisieren. In Abbildung 14 ist die mit Wasser gekühlte Piston-Zylinder-Apparatur am Bayerischen Geoinstitut während der Synthese von CO₂-haltigem Glas bei 20 kbar und 1600 °C zu sehen. Der verwendete Probenaufbau des zentralen Bereichs der Piston-Zylinder-Apparatur ist in der Abbildung 15 gezeigt.

Zur Temperaturbestimmung wurde ein S-Typ Pt-Rh-Thermoelement (Präzision ± 5 °C) verwendet. Ein direktes Anliegen des Sensors an die Platinkapsel wurde mit einer 0,5 mm dünnen Al₂O₃-Scheibe vermieden. Zur besseren Stabilität besteht das bei 120 °C in einem Trockenofen gelagerte zweiteilige Druckmedium aus einem gepresstem NaCl-Zylinder und einem Pyrex-Glaszylinder (Abbildung 15).

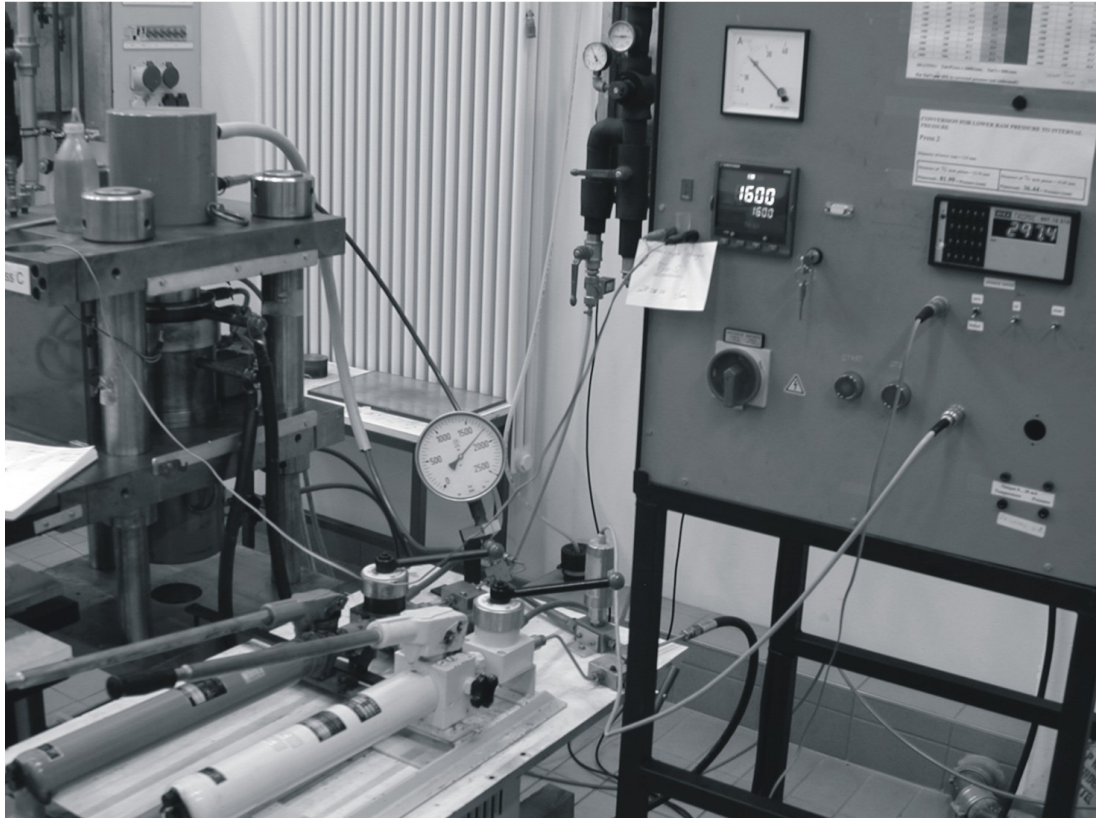


Abbildung 14: Piston-Zylinder-Apparatur am Bayerischen Geoinstitut in Betrieb bei 20 kbar and 1600 °C.

Zum besseren Entfernen der Probe nach dem Experiment wurde die Grenzfläche zwischen Wolframkarbidkörper und dem Druckmedium mit einem hitzebeständigen Schmiermittel (MoS_2) bestrichen.

Die Experimente wurden mit der Hot-Piston-In-Technik durchgeführt. Zu Beginn des Aufheizens wurde der hydraulische Druck des Master-Ram (Abbildung 15) auf 90 % des Endwertes eingestellt. Erst nach Erreichen der Endtemperatur wurde auf den heißen Druckstempel der endgültige Druck übertragen.

Nach einer Syntheszeit von maximal 30, meist aber 15 min wurde die CO_2 -haltige Schmelze isobar abgeschreckt. Dies wurde über ein Abschalten des Stromes bei gleichzeitigem Weiterlaufen des Wasser-Kühlkreislaufes realisiert, bei dem ein Abfallen des Master-Ram Öldruckes per Hand nachgeregelt wurde. Die Abschreckrate bei einem Druck von 20 kbar und einer Temperatur von 1600 °C wurde mit 140 K/s ermittelt.

Danach wurde zur Verstärkung des Kapselbodens ein weiterer Pt-Deckel eingeschoben. Es folgte eine Beladung mit Silberoxalat ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$), Silberoxid (Ag_2O) und mit Silikatglaspulver. Silberoxalat diente als CO_2 -Quelle, da es sich bei höheren Temperaturen in elementares Silber und gasförmiges CO_2 zerlegt. Silberoxid wurde neben der CO_2 -Quelle und dem Silikatglaspulver in die Probenkapsel geladen, um eine Reduktion gelöster CO_2 -Spezies in Graphit zu vermeiden (Brooker et al., 1998). Zusätzlich wurde Fe_2O_3 auf der Außenseite der Kapsel aufgetragen.

Die Kapsel wurde nach jeder Beladung gewogen um Gewichtsverluste registrieren zu können. Danach wurde die Kapsel mit einem Pt- Deckel verschlossen und das Gesamtgewicht der Kapsel vor dem Schweißen registriert. Beim Schweißen wurde die Kapsel aufgrund der Temperaturempfindlichkeit von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur Hälfte in Wasser getaucht und während des gesamten Schweißvorganges darauf geachtet, dass sich im oberen Kapseldeckel immer eine Perle von flüssigem Stickstoff befand. Damit wurde die Probenkapsel während des Schweißvorgangs ausreichend gekühlt. Nach dem Schweißen wurden die Kapseln nach mehreren Stunden in einen Ofen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ erneut gewogen. Ein Gewichtsvergleich der Pt-Kapsel vor und nach dem Schweißen zeigte, dass unabhängig davon ob $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und Ag_2O zusammen mit dem Silikatglaspulver geladen wurde oder nicht, immer systematisch $0,2 - 0,3\text{ mg}$ an Gewicht verloren gingen. Dies ist auf den Verlust von Platin während des Schweißens zurückzuführen. Eine Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder eine Kontamination durch Kühlwasser während des Schweißvorgangs führte hingegen zu einer Abweichung des Gewichtes weit über 2 mg , was zur Aussonderung der Probe führte.

Auf eine Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vor dem Piston-Zylinder Experiment (Sierralta et al., 2002) durch ein Aufheizen der verschweißten Pt-Kapsel in einem Ofen wurde verzichtet, da eigene Tests zeigten, dass eine vollständige Zersetzung bei Temperaturen über $500\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem abrupten Aufblähen beziehungsweise zu einer Deformation der Probenkapsel führte.

Ein Nachteil für die Qualität der resultierenden CO_2 -haltigen Gläser ergibt sich durch die mit $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und Ag_2O verbundene erhöhte Konzentration von Silber in der Probenkapsel. Zwar beeinflusst gelöstes Silber nicht die

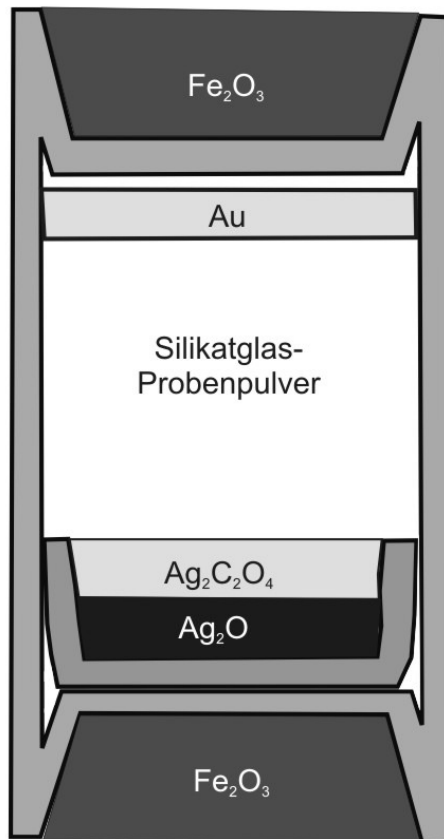
Löslichkeit von CO_2 in Silikatschmelzen (Pan et al., 1991), jedoch kann Silber das Glas einfärben, zu einer stärkeren Absorption bei der IR-Spektroskopie und zu mehr Fluoreszenz im Glas bei der Raman-Spektroskopie führen.

Eine Methode die Kontamination von Silber in der Silikatschmelze zu reduzieren basiert auf einer Separation des $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mittels einer Metallfolie von der Silikatglasprobe (Sierralta et al., 2002). Die Abtrennung von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und Ag_2O von der Silikatschmelzzusammensetzung durch eine Barriere könnte jedoch deren Verfügbarkeit für die Schmelze einschränken. Aus diesem Grund wurde $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und Ag_2O in direktem Kontakt mit dem Silikatglasprobenpulver in die Pt-Kapsel geladen und eine andere Möglichkeit verwendet, um den Silbergehalt in der Schmelze zu reduzieren.

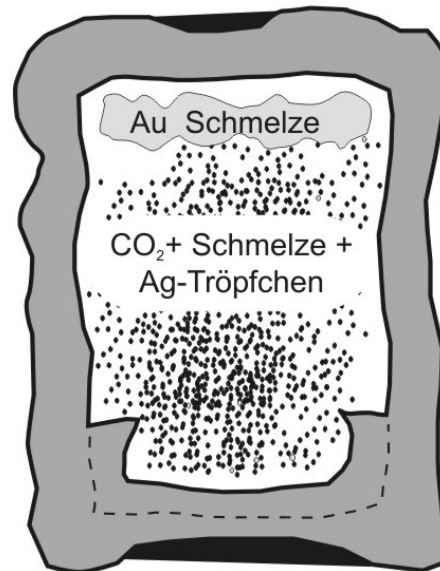
Die neue Methode basiert darauf, dass vor dem endgültigen Verschweißen der Probenkapsel, eine dünne Goldfolie auf die Probenmischung aufgelegt wird und das Gold beim Schmelzen des Glaspulvers aufgrund seines hohen spezifischen Gewichtes in der Silikatschmelze zu Boden sinkt und auf seinem Weg Silbertröpfchen aus der Silikatschmelze weglegt, deren spezifisches Gewicht nicht ausreicht die Schmelzviskosität zu überwinden und abzusinken. In Abbildung 16 ist die Methode dargestellt.

Ein verstärkter Kapselboden (Abbildung 16) und ein abgestimmtes Gewichtsverhältnis zwischen Platin (~1 g) zu Gold (~0,04 g bei 20 kbar, 1600 °C, max. 30 min; ~ 0,3 g bei 15 kbar, 1450 °C, max. 30 min) verhinderten ein eutektisches Schmelzen der Pt-Probenkapsel.

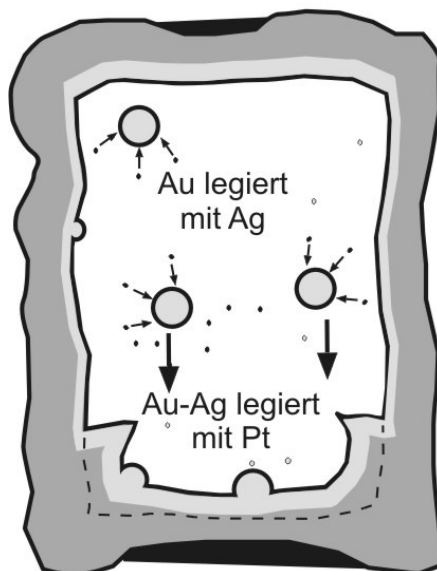
1. Beladene Probenkapsel vor Piston-Zylinder Experiment



2. Probenkapsel unter Hochdruck bei Erreichen der Au-Schmelztemperatur



3. Probenkapsel unter Hochdruck bei Erreichen der Endtemperatur



4. Probenkapsel nach dem Experiment mit klarem Glas und Spannungsrissen



Abbildung 16: Methode zur Reduzierung von Silberverunreinigung in CO_2 -haltigen Silikatgläsern bei der Verwendung von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und Ag_2O .

Wie schnell das Gold in der Kapsel absinkt, hängt von der Viskosität der Silikatschmelze ab, so dass die Wirkung dieser Methode von der Schmelzzusammensetzung abhängig ist. Die Legierung von Gold mit Silber hängt ebenfalls davon ab, ob die Silberkörner eine dünne Oxidschicht ausgebildet haben. Eine Legierung mit Gold ist nicht möglich, so lange die Silberkörner noch von einer Oxidschicht umgeben sind.

Mit einer Erhöhung der Synthesetemperatur kann der reinigende Effekt von Gold noch verbessert werden, da die Schmelzviskosität zurückgeht. Dies kann in Abbildung 17 gezeigt werden. Eine Erhöhung der Temperatur von 1450 °C auf 1600 °C bei 20 kbar (10 min) hatte bei CO₂-haltiger Alkalisilikatschmelzzusammensetzung zur Folge, dass ein vorher tiefgelbes und undurchsichtiges Glas zu einem klaren, farblosen Glas wurde und dies bei einem Gehalt von über 3 Gew. % CO₂ (Abbildung 17).

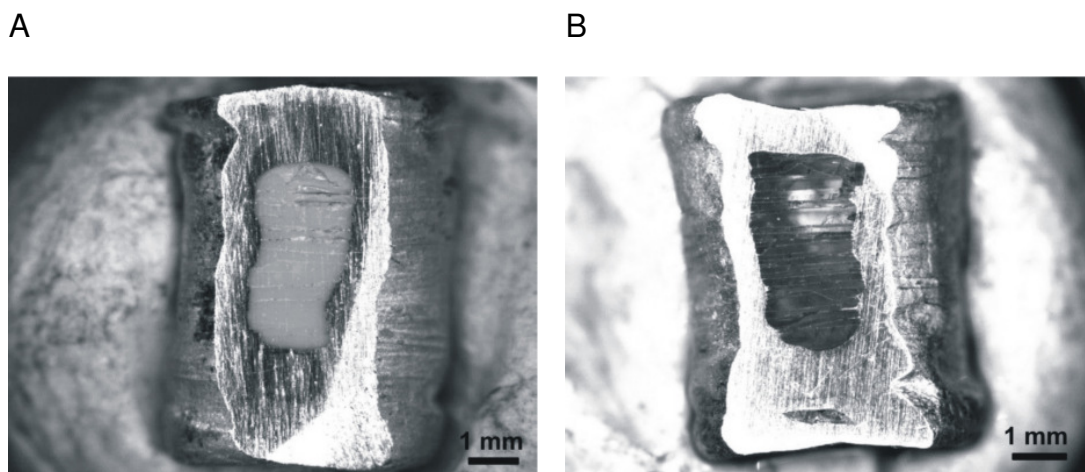


Abbildung 17: Probenkapselanschnitte mit einer sichtbaren Reduzierung des Metallgehaltes in einer Alkalisilikatschmelze (>3 Gew. % CO₂) bei 20 kbar über die Verwendung von Gold und einer Temperaturerhöhung: A: bei 1450 °C, 20 kbar und 30 min gelbes undurchsichtiges Glas, B: bei 1600 °C, 20 kbar und 10 min klares, transparentes Glas.

2.2.2. Multi-Anvil-Apparatur

Die Multi-Anvil-Apparatur wurde in einem Druckbereich bis 150 kbar bei Temperaturen bis 2200 °C eingesetzt. Es wurde eine 500 t, eine 1000 t und eine 5000 t Presse verwendet. In Abbildung 18 ist die verwendete 5000 t Presse am Bayerischen Geoinstitut gezeigt. Diese Presse war nötig, um eine Probenkapsel mit CO₂-haltigem Glas von 3,3 mm Länge und 1,8 mm

Durchmesser bei einer Temperatur von 2200 °C auf bis über 120 kbar zu bringen. Das Herzstück dieser Apparatur besteht aus 8 zusammengestellten Wolframkarbid-Würfeln.



Abbildung 18: 5000 t Presse der Multi-Anvil-Apparatur am Bayerischen Geoinstitut.

Die Ecken der Würfel sind abgeschrägt. Mit einer Schnittkante von 11 mm ergeben die 8 zusammengestellten Würfel in ihrem Kern ein Hohlraum in Form eines Oktaeders mit einer Kantenlänge von 11 mm. Werden die Würfel mit komprimierbarem Pyrophyllit separiert, wird der Hohlraum größer, so dass in diesen Hohlraum ein Oktaeder mit der Kantenlänge von 18 mm eingesetzt werden kann. Dieser Oktaeder beinhaltet dann unter anderem die Probenkapsel, die Heizung und ein Thermoelement (Abbildung 19).

Der Aufbau des Oktaeders ist in Abbildung 19 gezeigt. Als Thermoelementpaarlegierung wurde Wolfram/Wolfram-Rhenium verwendet. Als Widerstandsmaterial für die Heizung wurde LaCrO_3 benutzt. Die zweiteilige Probenkapsel ist aus $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ gedreht und gebohrt. Die Kapsel hat eine Gesamtlänge von 3,3 mm und einen Außendurchmesser von 1,8 mm (Abbildung 19).

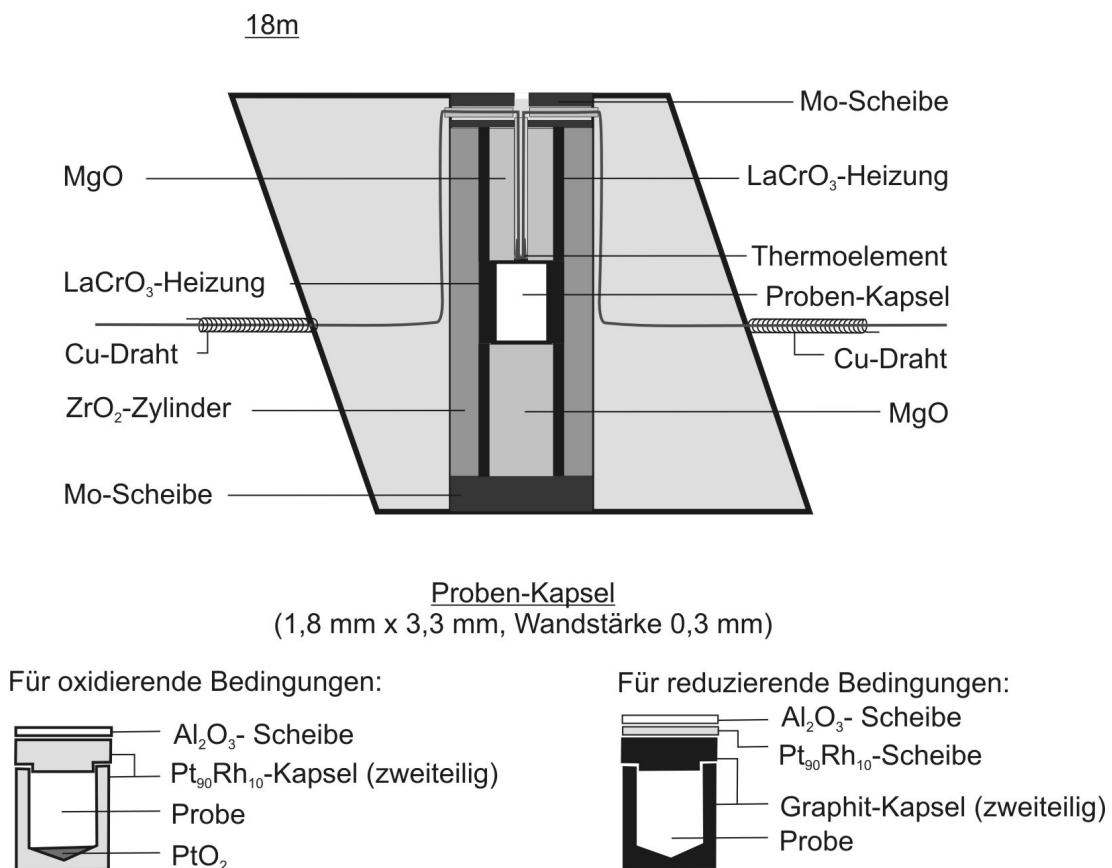


Abbildung 19: Aufbau des Oktaeders mit 18 mm Kantenlänge für die Multi-Anvil-Apparatur sowie Probenkapselaufbau.

Der gedrehte Deckelstopfen der Kapsel ist 1 mm dick und kann 0,5 mm tief in die Bohrung der Probenkapsel mit 1,5 mm Durchmesser eingesetzt werden, wobei der obere Teil des Deckels mit dem Außendurchmesser der Kapsel abschließt. Durch ein solches Einsetzen des Deckels wird garantiert, dass die Kapsel auch bei hohem Druck und hoher Temperatur sicher verschlossen bleibt. Die minimale Wandstärke der Probenkapsel beträgt 0,25 mm.

Beladen wurde die Probenkapsel zuerst mit Platinoxid, um eine Reduktion der CO₂-Spezies in der Probe zu verhindern. Das Platinoxidpulver wurde vor der Beladung in einem Ofen bei 100 °C getrocknet. Die Kapsel wurde danach mit CO₂-haltigem Alkalisilikatglaspulver beladen, welches vorher in der Piston-Zylinder-Apparatur bei 1500 °C und 20 kbar synthetisiert wurde. Das notwendige Pulverisieren dieses CO₂-haltigen Glases erfolgte, nachdem Achatmörser und -stößel auf 100 °C aufgeheizt waren. Während der gesamten Zeit der Beladung wurde die Kapsel bei 100 °C gehalten, da aufgrund der geringen Probenmenge und der Hydrophilität von Alkalisilikatglas, eine Beeinflussung durch H₂O aus der Luft groß ist.

Damit keine Kristallisation der Silikatschmelze bei diesem hohen Druck stattfindet, wurde niedrig schmelzendes Alkalisilikatglas verwendet (700 °C bei 1 bar). Die Abschreckrate bei Erreichen einer Temperatur von 1000 °C ist mit etwa 350 K/s im Vergleich zu 140 K/s in der Piston-Zylinder-Apparatur relativ schnell (Abbildung 20).

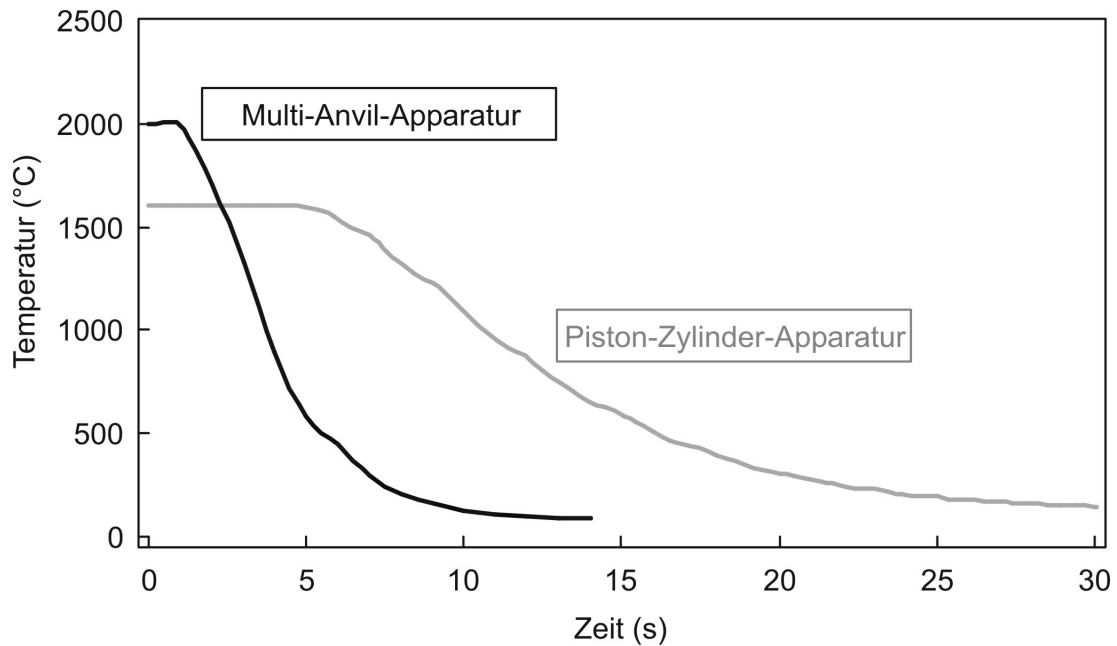


Abbildung 20: Vergleich von Abschreckraten bei der Synthese CO₂-haltiger Gläser in der Piston-Zylinder-Apparatur bei 1600 °C und 20 kbar (grau) und in der 5000 t Multi-Anvil-Apparatur bei 2000 °C und 100 kbar.

2.3 Untersuchung abgeschreckter Gläser

2.3.1. Elektronenstrahl-Mikrosonde und Rasterelektronen-Mikroskopie

CO₂-freies Glas wurde mit der Mikrosonde auf seine Zusammensetzung hin geprüft. Dazu wurden Glasbruchstücke in Crystalbond eingebettet, anpoliert und die polierte Fläche mit Kohlenstoff bedampft. Die Messungen erfolgten mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ Jeol JXA-8200 mit 15 kV Beschleunigungsspannung und einem Strahlstrom von 15 nA. Die Messzeiten pro Element waren je 20 s auf der Peakposition und je 10 s auf dem Untergrund. Bei den Messungen wurden geweitete Strahldurchmesser von 5 bis 15 µm verwendet. Es konnte jedoch kein Einfluss des Strahldurchmessers auf die Messung festgestellt werden. Die verwendeten Standards sind in Tabelle 2 gezeigt.

Ein Rasterelektronenmikroskop wurde verwendet, um CO₂-haltige Gläser nach den in-situ Experimenten zu untersuchen und fotografisch zu dokumentieren. Hierbei konnte bis in den nm-Bereich überprüft werden, ob die CO₂-haltigen Gläser nach den in-situ Versuchen homogen geblieben sind, oder ob sich Kristalle gebildet haben.

Tabelle 2: Standards für Mikrosondenanalyse.

Oxid	Standard
SiO ₂	Andradit
Al ₂ O ₃	Albit
Na ₂ O	Albit
K ₂ O	Orthoklas
CaO	Andradit
MgO	Enstatit
MnO	MnTiO ₃
TiO ₂	MnTiO ₃

2.3.2. IR-spektroskopische Messungen

IR-spektroskopische Messungen wurden sowohl bei 20 °C als auch bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die Hochtemperatur-IR-spektroskopischen Messungen werden in Kapitel 2.4.6 erläutert.

Zur Charakterisierung CO₂-freier und CO₂-haltiger Gläser wurden IR-Messungen bei 20 °C an beidseitig polierten Schliffen durchgeführt. Die Bestimmung der Probendicke erfolgte dabei mit einer Mikrometerschraube auf $\pm 1 \mu\text{m}$ genau. Die IR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Bruker IFS120HR mit einer Globar-IR-Quelle (SiC) und einem IRscope-I-Mikroskop am Bayerischen Geoinstitut durchgeführt. Es wurde im mittleren IR-Bereich im Wellenzahlbereich zwischen 500 und 5000 cm⁻¹ gemessen. Dafür wurden ein KBr-Strahlteiler und ein mit Stickstoff gekühlter MCT-Detektor verwendet. Die IR-Messungen wurden mit 200 Scans durchgeführt. Es wurden regelmäßig Untergrundmessungen durchgeführt. Die Proben befanden sich während jeder Messung in einem Zustrom gereinigter Luft.

2.3.3. Raman-Spektroskopie

Die CO₂-freien und CO₂-haltigen Gläser wurden Raman-spektroskopisch untersucht. Hierdurch konnte auch überprüft werden, ob sich während der Synthese oder während des Abschreckvorganges Kristalle gebildet haben.

Die Messungen erfolgten mit einem Dilor-XY Raman-Spektrometer mit einem über Flüssigstickstoff gekühlten CCD-Detektor. Es wurde mit einem 514,5 nm Argon-Laser in 180 ° Streugeometrie gemessen. Die Messzeit pro Messung wurde mit 30 s festgelegt, wobei 10 Wiederholungen pro Messabschnitt gefahren wurden. Es wurde mit einer Laserleistung von 0,3 W gemessen. Bei einer höheren Leistung war der Laser nicht mehr stabil - die Intensität des Lasers nahm mit der Zeit ab - so dass oft nachjustiert werden musste. Vor jeder Messung wurde ein Silizium-Standard gemessen, so dass gerätebedingte Abweichungen in der Position herausgerechnet werden konnten und Probenspektren davon nicht beeinflusst waren. Für die Messungen wurde die LABSPEC Software (Horiba Jobin Yvon) verwendet. Zur Auswertung der Spektren kam das Programm PEAKFIT v4.12 zum Einsatz.

2.4 In-situ IR-Messungen der CO₂-Speziation in Silikatschmelzen mit extern beheizbaren Stempelzellen

Die CO₂-Speziation in Silikatschmelzen wurde in-situ bei Temperaturen bis 1050 °C und hohen Drücken in einer extern beheizbaren Diamantstempelzelle (DAC) mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen untersucht.

Extern beheizbare Stempelzellen ermöglichen in-situ Untersuchungen an Proben bei Temperaturen bis über 1000 °C. Es ist möglich unterschiedliche spektroskopische oder röntgenographische Untersuchungsmethoden anzuwenden, um die Probe nicht nur in einem abgeschreckten Zustand, sondern auch bei hohen Temperaturen und Drücken charakterisieren zu können. Eine extern beheizte Stempelzelle hat den Vorteil, dass die Wärme über ein Aufheizen der Stempel von allen Seiten auf die Probe übertragen wird, und damit Temperaturgradienten innerhalb der Probe, im Vergleich zu einer lokalen Aufheizung der Probe mit einem Laser, minimiert werden.

Die Stempel dieser Zellen müssen besonders für spektroskopische Anwendungen transparent sowie thermisch, mechanisch und chemisch stabil sein. Natürliche Diamanten vereinigen diese Eigenschaften in sich und werden deshalb vorzugsweise in Stempelzellen für unterschiedlichste Anwendungen benutzt. Bereits 1959 wurden Diamanten als Stempel in einer Stempelzelle verwendet, um das Verhalten von Materialien unter hohen Druckbedingungen zu untersuchen (Jamieson et al., 1959; Weir et al., 1959). Es gibt jedoch auch alternative Stempelmateriale (Tabelle 3). Zirkonia und Saphire sind unter begrenzten Druck- und Temperaturbedingungen verwendbar. Moissanit ist seit wenigen Jahren auf den Markt und kommt ebenfalls als Stempelmaterial für in-situ Untersuchungen in Frage (Kapitel 2.4.7).

Tabelle 3: Härte und Druckbelastbarkeit verschiedener Stempelmateriale bei 20 °C für Stempel-Zellen (Xu et al., 2002).

Stempelmateriale	Härte (Knoop-Skala) kg/mm ²	Maximaler Druck GPa
Diamant	5700 - 10400	200
Moissanit (6H-SiC)	3000	58,7
Saphir	2000	25,8
Zirkonia (kubisch)	1370	16,7

2.4.1. Extern beheizbare Diamantstempelzelle

Zur IR-spektroskopischen Messung der CO₂-Speziation in Silikatschmelzen bei Temperaturen bis über 1000 °C wurden extern beheizbare DAC vom Bassett-Typ (Bassett et al., 1993) verwendet (Abbildung 21).

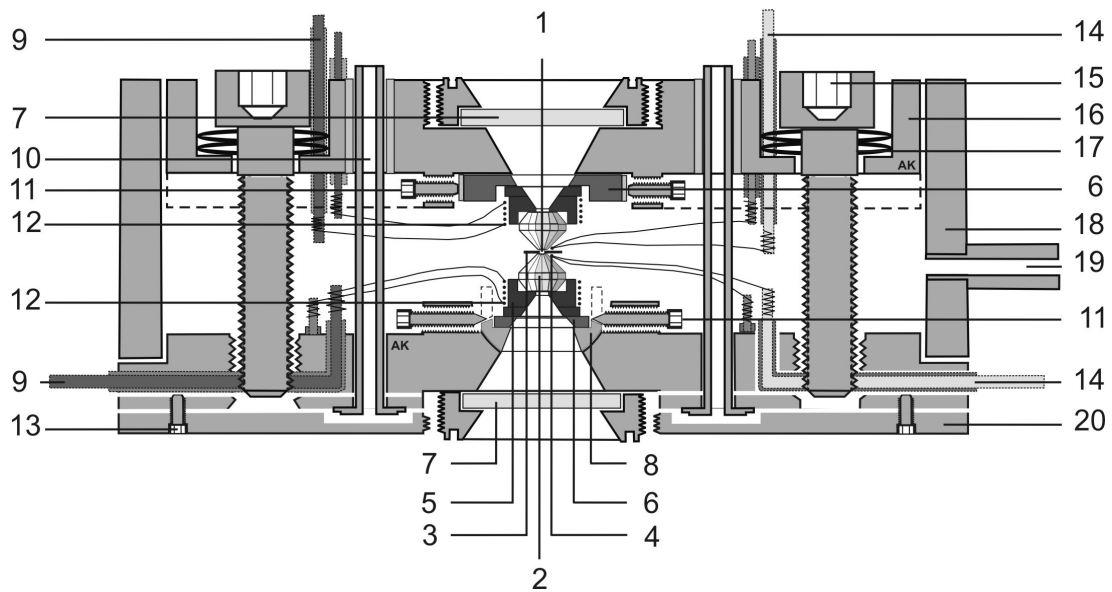


Abbildung 21: Schematischer Schnitt durch die verwendete extern beheizbare Stempelzelle.

1	Probenkammer	11	Justierschraube
2	Stempel (Diamant oder Moissanit)	12	Heizdrahtwicklung
3	Metalldichtung	13	Bodenschraube
4	Thermoelement	14	Thermoelementanschluss
5	Stempelträger (Wolframkarbid)	15	Druckschraube
6	Keramikscheibe	16	Stempelzellen-Oberteil
7	CaF ₂ -Fenster	17	Tellerfedern
8	Schalenlager	18	Schutzgasring
9	Heizanschluss	19	Schutzgas-Zugang
10	Führungsrohr	20	Stempelzellen-Unterteil

Bei den Experimenten wurde überwiegend ein gezogener und geglühter Molybdändraht (Reinheit: 99,95%) mit einem Durchmesser von 0,25 mm als Heizung verwendet (Goodfellow, Cambridge). Der Heizdraht war zur elektrischen Isolation zum Stempelträger aus Wolfram-Karbid mit einem hitzebeständigen Zweikomponenten-Keramikkitt ummantelt. Es zeigte sich, dass Molybdän bei hohen Temperaturen mit dieser Keramik reagierte. Diese Reaktion machte den Draht porös und hatte ein Brechen der Leitung zur Folge, wenn die Bewegung der externen Anschlüsse auf den Molybdändraht im Innern der Zelle übertragen wurde. Aus diesem Grund wurde auch ein Platin-Rhodium-Draht getestet. Jedoch kam es auch hier vermutlich durch ein eutektisches Schmelzen nach einer Diffusion von Silizium aus dem

Zement in den Platin-Rhodium-Heizdraht hinein zu einem Durchbrennen des Drahtes bei Temperaturen über 1000 °C. Die Temperaturen wurden mit zwei separaten Thermoelementen gemessen (Abbildung 21-4), die jeweils direkt am Stempel in der Nähe der Probe anliegen und durch Keramikkitt fixiert wurden. Bei dem verwendeten Thermoelement handelt es sich um eine Kombination aus geglühtem Nickel-Chrom ($\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$) und Nickeldraht ($\text{Ni}_{95}/(\text{Al}+\text{Mn}+\text{Si})_5$) mit je einer Stärke von 0,05 mm (Goodfellow, Cambridge), das als „Typ K“ bezeichnet wird und einen Arbeitsbereich von -200 bis 1200 °C hat. Das Thermoelement wird an der Luft durch Verschweißen beider Drähte unter Bildung einer Schmelzkugel mit einem Durchmesser zwischen 0,3 und 0,5 mm hergestellt. Hohe Drücke wurden durch Anziehen von Feststellschrauben in der zweiteiligen, sich gegenüberstehenden Stahlkonstruktion erzeugt. Hierbei deformierten die kleinen Stempel mit einem Stempelflächendurchmesser von 0,7 mm die Metaldichtung mit einer Probenkammerbohrung.

Um bei hohen Temperaturen die Oxidation der Diamantstempel sowie der Heiz- und Thermoelementdrähte zu verhindern, wurde die Stempelzelle im inneren Bereich mit Argonschutzgas ($\text{Ar}_{98}\text{H}_{02}$) gespült.

2.4.2. Auswahl der Diamantstempel

Für die Hochtemperatur in-situ Messungen wurden dünne Typ-IIa-Diamantstempel mit einer Dicke von 3 mm verwendet, um die Absorption bei den IR-spektroskopischen Messungen gering zu halten. Im IR-Spektrum einer leeren DAC zeigt sich (Abbildung 22), warum Typ-IIa-Diamanten für die Messung der CO_2 -Speziation verwendet wurden. Eine geringe Absorption der Diamanten im Wellenzahlenbereich von molekularem CO_2 bei 2350 cm^{-1} sowie eine geringe Absorption im Wellenzahlenbereich von Karbonat zwischen 1300 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sind hier entscheidend. Bei Typ-IIa-Diamanten fehlt die starke Absorption, die sonst bei Typ-I-Diamanten im Wellenzahlenbereich um 1500 cm^{-1} auftritt. Würden die Diamantstempel hier absorbieren, könnte die Karbonatbande, die sich in diesem Frequenzbereich befindet, nicht gemessen werden. Im Wellenzahlenbereich der Bande von molekularem CO_2 absorbieren die Typ-IIa-Diamantstempel ebenfalls relativ wenig, so dass auch bei hohen Temperaturen sowohl molekulares CO_2 als auch Karbonat messbar bleiben (Abbildung 22).

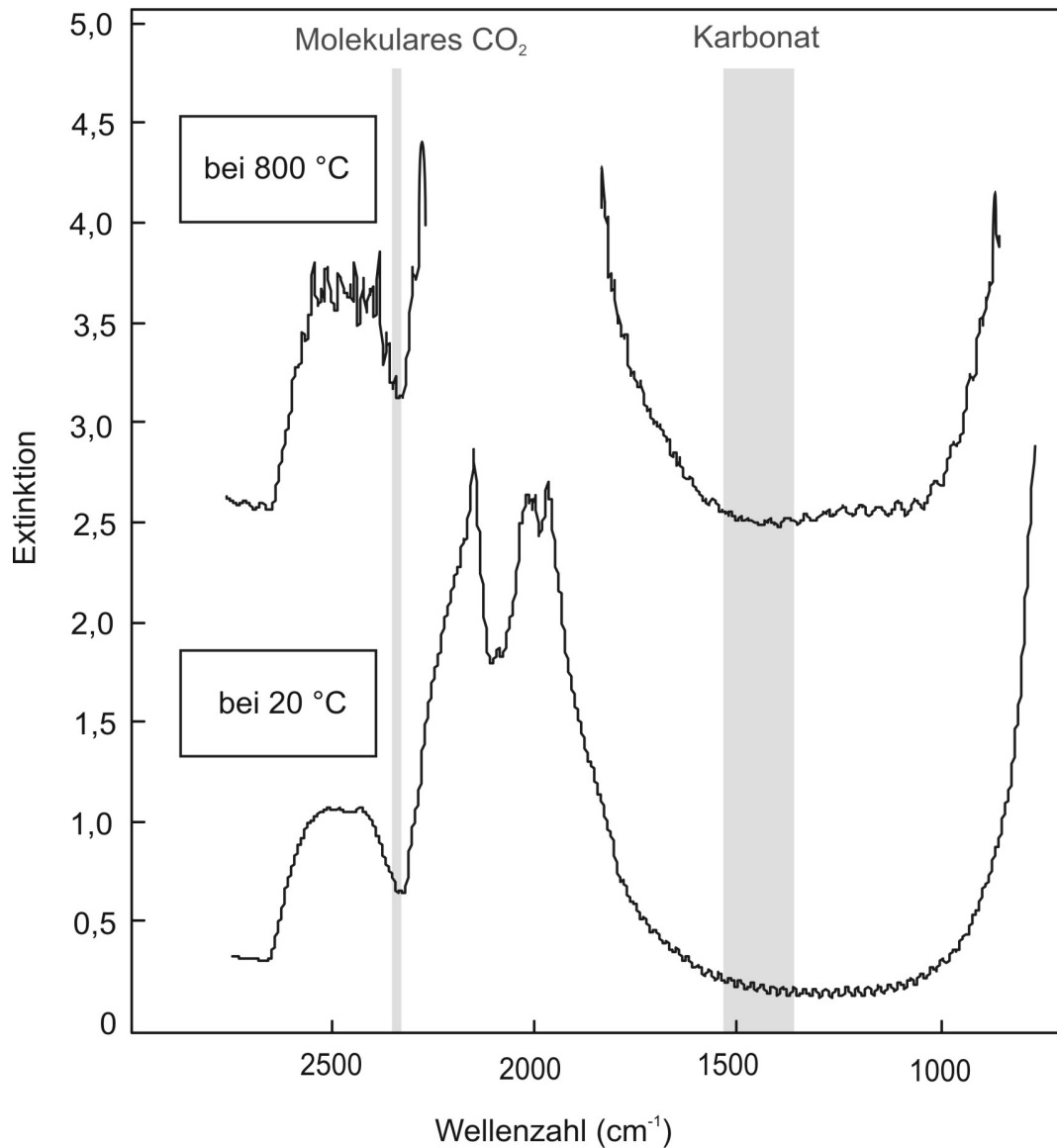


Abbildung 22: IR-Absorptionsspektren einer extern beheizbaren DAC bei 20 °C und bei 800 °C.

Der Durchmesser der Diamantstempelfläche beträgt 0,7 mm. Es wurden zwei Diamantstempelpaare für die in-situ IR-spektroskopischen Messungen verwendet. Für die IR-Messungen von CO_2 -haltigen Silikatschmelzen bei hohen Temperaturen ist vorher die Messung der leeren Stempelzelle bei gleicher Temperatur notwendig, um diese vom Spektrum der geladenen Zelle abziehen zu können und damit das Spektrum der Probe allein zu erhalten. Daher sind die IR-Spektren der beiden Paare von Diamantstempeln vor den eigentlichen in-situ Experimenten in 100 K-Schritten bis 900 °C gemessen worden.

2.4.3. Metaldichtungen

Bei Hochtemperaturexperimenten mit extern beheizbaren DAC sind nicht nur die Diamantstempel und der Heizdraht enormen Belastungen ausgesetzt. Auch die Metaldichtung (Gasket), welche die Probe im Innern der Zelle umschließt, wird durch seine Deformation stark mechanisch beansprucht. Die Entwicklung einer speziellen Metaldichtung war nötig, damit Temperaturen bis 1050 °C bei gleichzeitig hohem Druck erreicht werden konnten.

Stahl eignet sich nicht als ein solches Dichtungsmaterial. Abgesehen davon, dass Stahl auch mit Diamant reagiert und bei 1000 °C bereits weich wird, löst sich Eisen in der Silikatschmelze und bewirkt Redoxreaktionen. Iridium ist dagegen ein geeignetes Metall. Die Schmelztemperatur von Iridium beträgt 2450 °C. Kommerziell erhältlich sind Iridiumbleche von 0,25 mm Dicke, die jedoch herstellungsbedingt rekristallisiert sind. Entlang dieser Korngrenzflächen kommt es bei starker Deformation zur Rissbildung. In Abbildung 23 sind Ir-Dichtungen nach Experimenten mit Drücken von einigen zehn kbar und niedrigen Temperaturen bis 450 °C zu sehen.

Das Reißen oder vollständige Brechen dieser Ir-Dichtungen führt zum sofortigen Verlust der Probe und kann die Diamantstempel beschädigen. Aus diesem Grund wurde die Ir-Dichtung verstärkt.

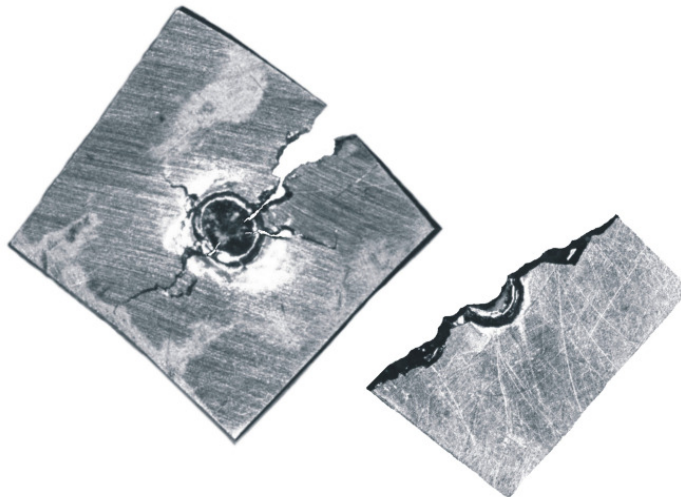
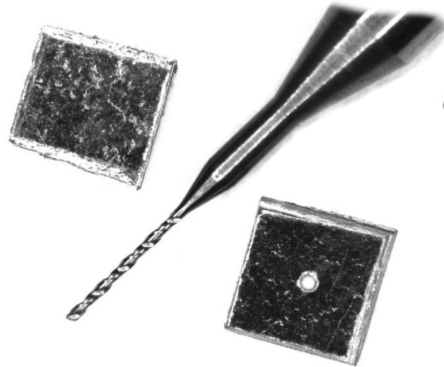


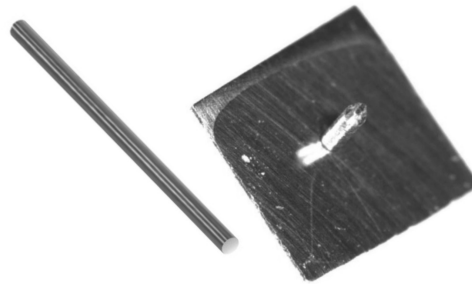
Abbildung 23: Gerissene 120 µm dicke Dichtungen aus Iridium nach Experimenten bei 450 °C und Drücken von mehreren zehn kbar, Stempelabdruck 0,7 mm im Durchmesser.

In der Abbildung 24 sind die Herstellungsschritte für die entwickelte 2-Komponentendichtung gezeigt. Ein gezogener Draht aus Iridium-Rhodium, der auch als Thermoelement für Temperaturen bis 2500 °C verwendet wird, wurde in die vorgebohrte Iridium-Dichtung eingeschoben, verpresst und gebohrt.

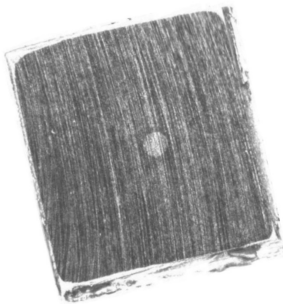
1.Schritt: 250 µm dicke Iridiumplättchen mit 400 µm-Bohrer vorgebohren.



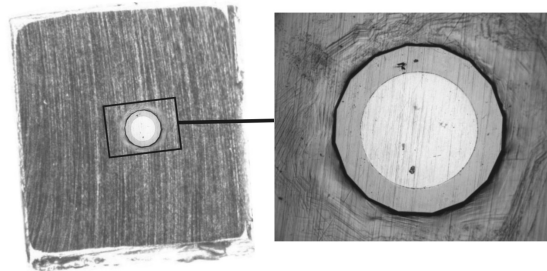
2.Schritt: Ir-Rh-Draht auf einen Durchmesser von 400 µm schleifen, in das Metallplättchen stecken und beidseitig abschneiden.



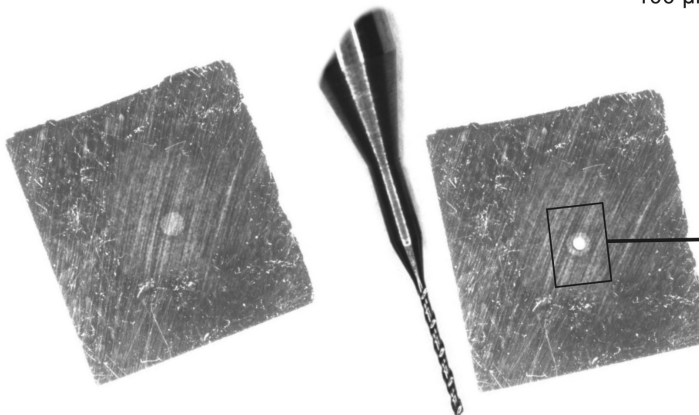
3.Schritt: Ir-Rh-Draht und Metallplättchen beidseitig auf 200 µm Dicke polieren.



4.Schritt: Ir-Rh-Scheibe in Diamant-Stempelzelle mit Iridiumplättchen verpressen



5.Schritt: Iridiumplättchen mit verpresster Ir-Rh-Scheibe auf 150 µm Dicke herunterpolieren.



6.Schritt: Ir-Rh-Scheibe zentral mit 250 µm-Bohrer aufbohren und danach das Iridiumplättchen auf die Dicke von 120 oder 100 µm beidseitig herunterpolieren.



Abbildung 24: Schritte zur Herstellung einer 2-Komponenten-Ir-Dichtung für Temperaturen bis über 1050 °C und Drücken bis deutlich über 50 kbar.

Der damit resultierende zentrale Ir-Rh-Ring verhindert, dass entstehende Risse sich in der Ir-Dichtung bis zur Probe hin vorarbeiten können. Das Stoppen der Risse kann mittels einer SEM-Aufnahme einer solchen Dichtung verdeutlicht werden (Abbildung 25). Die 2-Komponentendichtung auf Iridiumbasis wurde mit einer CO₂-haltigen Schmelzzusammensetzung auf 1000 °C aufgeheizt. In der Abbildung unten ist zu sehen, wie Risse im Iridium sich kaum in die Ir-Rh-Scheibe fortpflanzen.

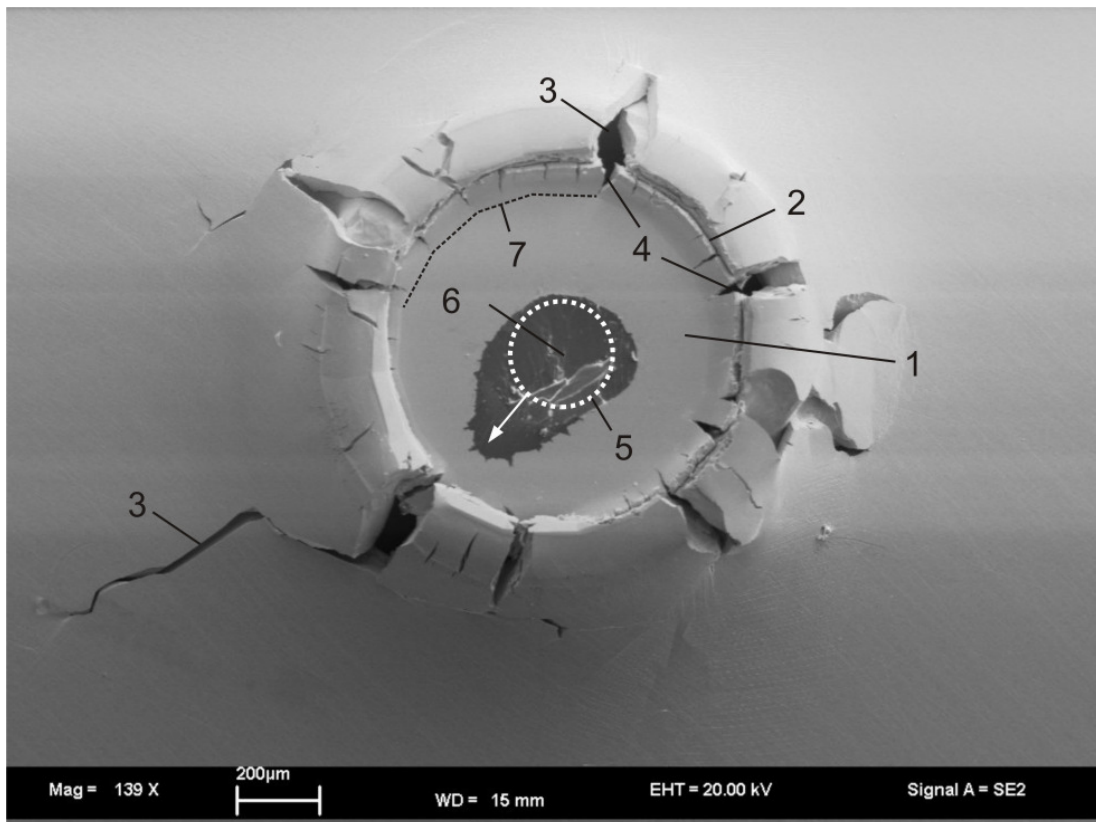


Abbildung 25: SEM-Aufnahme von einer Ir-Rh-Verstärkung in einer Ir-Dichtung nach einem Experiment mit $T_{\max}=1000^{\circ}\text{C}$ und $p_{\max} > 50 \text{ kbar}$: 1 Ir-Rh-Scheibe, 2 Grenze zwischen Ir-Rh-Scheibe und Ir-Dichtung, 3 Große Risse in Ir-Dichtung, 4 Rissfortpflanzung in Richtung Probenkammer gestoppt, 5 Probenkammer vor Experiment und Pfeil mit Deformationsrichtung in Schwächezonenrichtung – trotz Deformation kein Materialversagen, 6 CO₂-haltige Schmelze (Glas), 7 Diamantstempelabdruck (Facetten).

2.4.4. Beladen der Zelle

Der Erfolg einer in-situ Messung CO₂-haltiger Schmelze bei hohen Temperaturen hängt von vielen experimentellen Details ab. Dies beginnt bei der Beladung der Metaldichtung mit dem CO₂-haltigen Glas.

Aufgrund der geringen Größe der Diamantstempel und des Stempeldurchmessers von 0,7 mm ist der Durchmesser der Probenkammer - als Bohrung in der Metaldichtung - limitiert. Die resultierende optimale Probenkammer hat zu Beginn des Experiments einen Durchmesser von 0,25 mm bei einer Dicke von etwa 0,1 mm. Bei diesem Volumen führt jede noch so geringe Kontamination der Probe selbst oder der Probenkammer zu Problemen. Die CO₂-haltigen Glasbruchstücke wurden von ihrer Umgebung, und hier besonders von Zellulosefasern, abgeschirmt. Bei hohen Temperaturen würde organisches Material pyrolysieren, die Probe schwarz färben und damit IR-Strahlung vollständig absorbieren. Dies wurde verhindert, indem die CO₂-haltigen Glasbruchstücke aus der Probenkapsel berührungsfrei in Probengläser gefüllt und vor der Stempelzellenbeladung zwischen kantenpolierten Glasobjektträgern gelagert wurden. Die Probengläser und Glasobjektträger wurden dabei vorher alle zweimal in Ultraschallbädern mit absolutem Aceton gereinigt und im Ofen getrocknet.

Nach der Justierung der Stempel in der Stempelzelle wurde die gereinigte Dichtung auf den unteren Stempel lose aufgelegt und entweder entsprechend ausgesuchte etwa 0,2 mm große CO₂-haltige Glasbruchstücke in die Probenkammer gelegt oder speziell auf die Größe der Probenkammer zugeschnittene Glasbruchstücke hergestellt (Abbildung 26), so dass diese genau in die Probenkammer passten. Zum Platzieren der CO₂-haltigen Glaskerne in die Probenkammer wurden zwei Methoden angewendet.

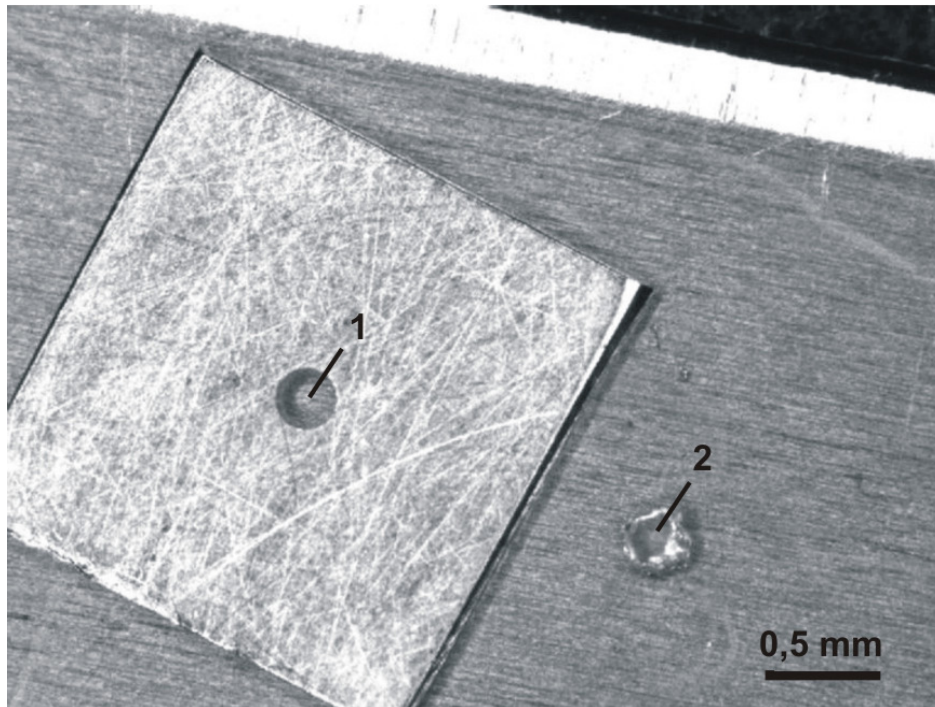


Abbildung 26: Ir-Dichtung und zugeschnittene Glasprobe auf einer Rasierklinge; 1: 250 μm Probenkammer, 2: mit Hand auf Probenkammergröße zugeschnittener Alkalisilikatglaskern mit 0,2 Gew. % CO_2 .

Die erste Methode zum Platzieren bestand darin, den CO_2 -haltigen Glaskern vom Glasobjektträger auf die Metaldichtung und direkt in die eigentliche Probenkammer zu schieben. Die zweite, praktischere Methode basierte auf der Beobachtung, dass sich mit Spritzenkanülen die CO_2 -haltigen Glaskerne mit der Spitze elektrostatisch anziehen und damit präzise in die Probenkammer platzieren ließen. Da die polierten Kanülen jeweils nur einmal benutzt und immer neu aus ihrer sterilen Verpackung genommen wurden, konnte eine Kontamination der Probe ausgeschlossen werden.

Trotz dieser kontaminationsfreien Beladung des CO_2 -haltigen Glases in die Metaldichtung der Stempelzelle kam es besonders bei Gläsern, in denen CO_2 sowohl als molekulares CO_2 als auch als Karbonat vorliegt, beim Aufheizen ab etwa 500 $^{\circ}\text{C}$ zu einer störenden bräunlichen Verfärbungen des CO_2 -haltigen Glases. Spätestens bei 750 $^{\circ}\text{C}$ waren die Gläser und die korrespondierende Schmelze vollkommen schwarz. Eine IR-Messung war hier nicht mehr möglich. Besonders intensiv entwickelte sich die Verfärbung, wenn CO_2 -haltiges Glas oder Glasbruchstücke lose in der Probenkammer aufgeheizt wurden (Abbildung 27).

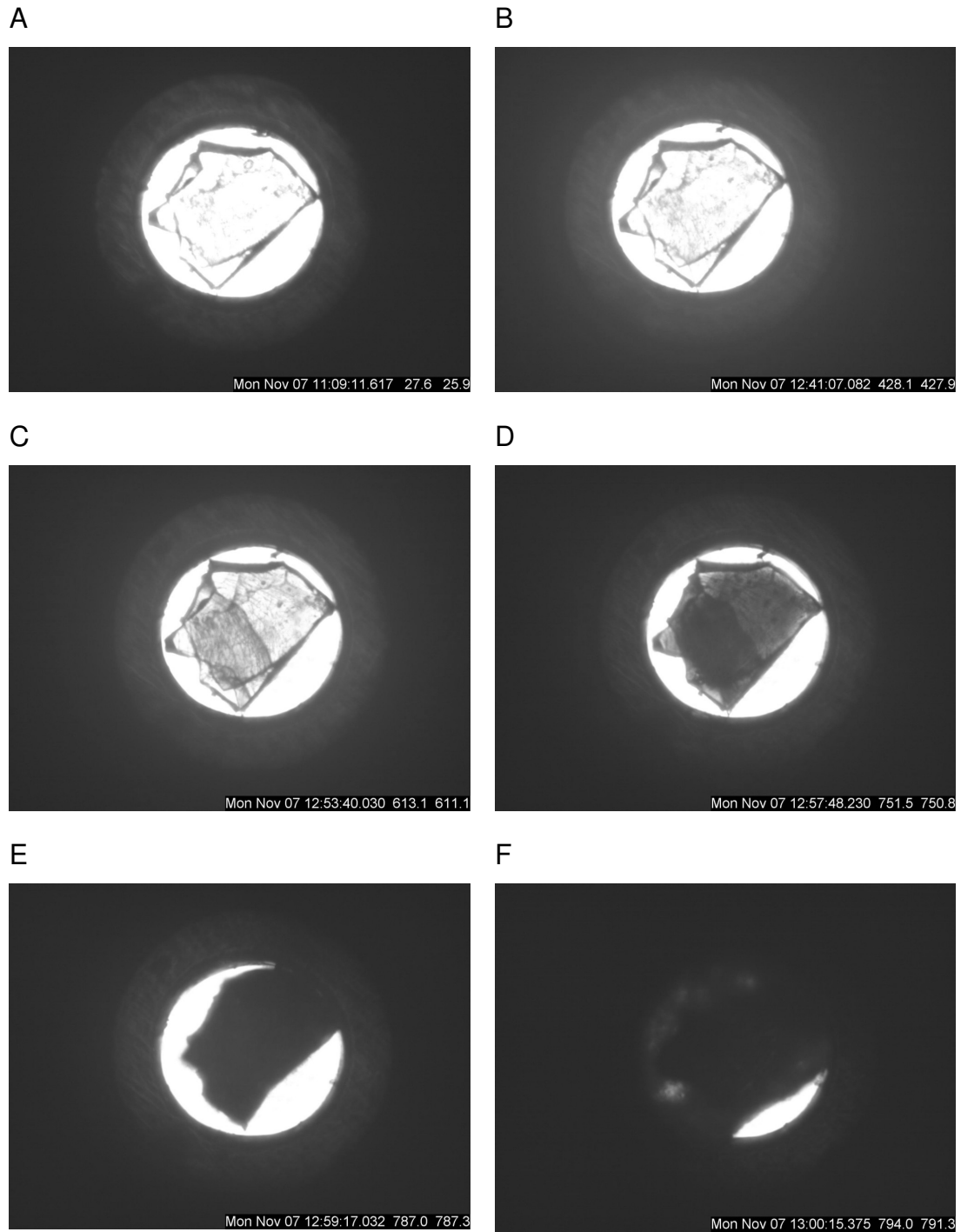


Abbildung 27: Verfärbung von CO₂-haltigem Glas (Ab₅₀Di₅₀) mit der Temperatur. A: bei 25 °C; B: bei 430 °C; C: bei 610 °C, D: starke dunkelbraune Verfärbung bei etwa 750 °C; E: vollständig schwarz, etwa 790 °C, F: Schwarze opake Schmelze, etwa 790 °C – eine IR-Messung ist hier durch zu starke Absorption nicht mehr möglich.

Wenn CO₂-haltige Glasbruchstücke innerlich gerissen waren oder Klüfte zeigten, kam es entlang dieser Grenzflächen zu einer besonders starken Verfärbung (Abbildung 27 C). Je stärker das Glas jedoch innerhalb der Metaldichtung vor dem Aufheizen verpresst wurde und je transparenter die Probe selbst zu Beginn erschien, desto geringer war die Verfärbung des Glases beim Aufheizen. Die Verfärbung muss also direkt an der Oberfläche des Glases passiert sein. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass eine möglicherweise katalytische Reaktion an der Glas-Luft-Grenzfläche in der Stempelzelle stattfindet und dabei vermutlich Graphit gebildet wird, was die Verfärbung verursacht.

Durch ein Verpressen der Glasbruchstücke innerhalb der Zelle (Abbildung 28 A) zu einem transparenten Glasblock (Abbildung 28 B), kommt es bei einem Aufheizen kaum noch zu einer Verfärbung des Glases. Der Druck, der nötig ist, die Glasbruchstücke zu einem transparenten Glasblock zu verpressen, liegt in der Größenordnung von etwa 100 kbar. Deshalb muss vor dem eigentlichen Heizvorgang eine Druckentlastung stattfinden, um bei Temperaturen von 1000 °C die dünnen Diamantstempel nicht zu überlasten. Deshalb wurde der Druck in der Stempelzelle nach dem Verpressen der Glasprobe wieder auf wenige kbar reduziert. Danach wurde die DAC vor den eigentlichen IR-spektroskopischen in-situ Messungen unter einem Mikroskop kontrolliert bis 1000 °C aufgeheizt und in der Schmelzzusammensetzung durch ein Überschreiten der Glastransformationstemperatur ein Gleichgewicht eingestellt.

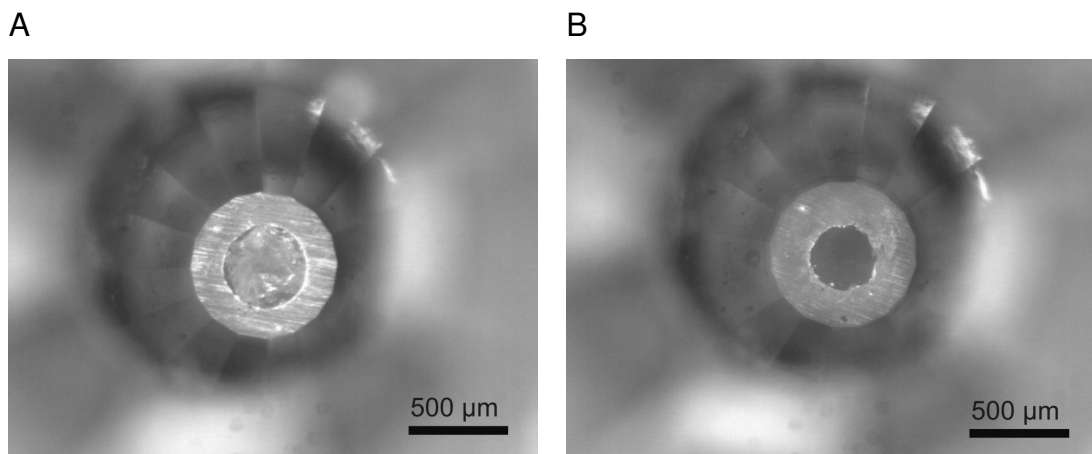


Abbildung 28: Auflichtaufnahmen vom Verpressen CO₂-haltigen Alkalisilikatglases bei 20 °C.

2.4.5. Druckbestimmung in der Zelle

Bei 20 °C kann der in der Probenkammer erzeugte Druck mit Hilfe der Rubinfluoreszenz-Technik bestimmt werden. Diese Methode wurde 1972 vorgestellt (Forman et al., 1972). Hierzu wurden Rubinkügelchen zusammen mit CO₂-haltigem Glas in die Probenkammer der DAC geladen. Die Rubinfluoreszenz wurde mit dem Raman-Spektrometer gemessen. Die Rubin R1-Fluoreszenzlinie (bei 1 Atm: 694,25 nm) reagiert sensitiv auf Änderungen der Atomabstände im Rubin, die durch den angelegten Druck verursacht werden. Mit ansteigendem Druck verschiebt sich diese Linie zu höheren Wellenzahlen, so dass eine Berechnung des Druckes mit einer Genauigkeit von 0,1 GPa bei 20 °C möglich ist. So wurde CO₂-haltiges Glas zusammen mit Rubinkügelchen in eine Stahldichtung geladen und in der Hochdruck-DAC bei 20 °C schrittweise bis über 130 kbar verpresst und gleichzeitig die korrespondierenden Positionen der IR-aktiven Banden von molekularem CO₂ und Karbonat bestimmt. Eine lineare Peakverschiebung wurde für Karbonat und molekulares CO₂ als Funktion des Druckes bestimmt. Die Banden verschieben sich mit steigendem Druck zu höheren Wellenzahlen.

Eine Druckbestimmung in der Probenkammer der DAC während der in-situ Versuche bei hohen Temperaturen basiert ebenfalls auf der Verschiebung der Karbonatbandenposition in Silikatglas, hier jedoch als Funktion des Druckes und als Funktion der Temperatur. Wenn angenommen wird, dass die Verschiebung der Karbonatbandenposition im Silikatglas als Funktion des Druckes und als Funktion der Temperatur additiv ist, lässt sich der Druck bei hohen Temperaturen in der DAC abschätzen.

Hierzu wurde die Verschiebungsrate von Karbonat als Funktion der Temperatur in CO₂-haltigen Alkalisilikatglas bestimmt. Dabei wurde das Glas in einer offenen DAC aufgeheizt, ohne dass sich ein Druck aufbauen konnte. Es wurde folgende lineare Verschiebungsrate bestimmt:

$$-0,0663 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$$

Die Karbonatbande verschiebt sich also mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen.

2.4.6. Hochtemperatur in-situ IR-spektroskopische Messungen

Hochtemperatur in-situ IR-spektroskopische Messungen mit extern beheizbaren DAC wurden mit einer Global-IR-Strahlenquelle bis 900 °C am Bayerischen Geoinstitut und unter Verwendung einer Synchrotron-IR-Strahlenquelle am ANKA in Karlsruhe bis 1050 °C durchgeführt (Abbildung 29).

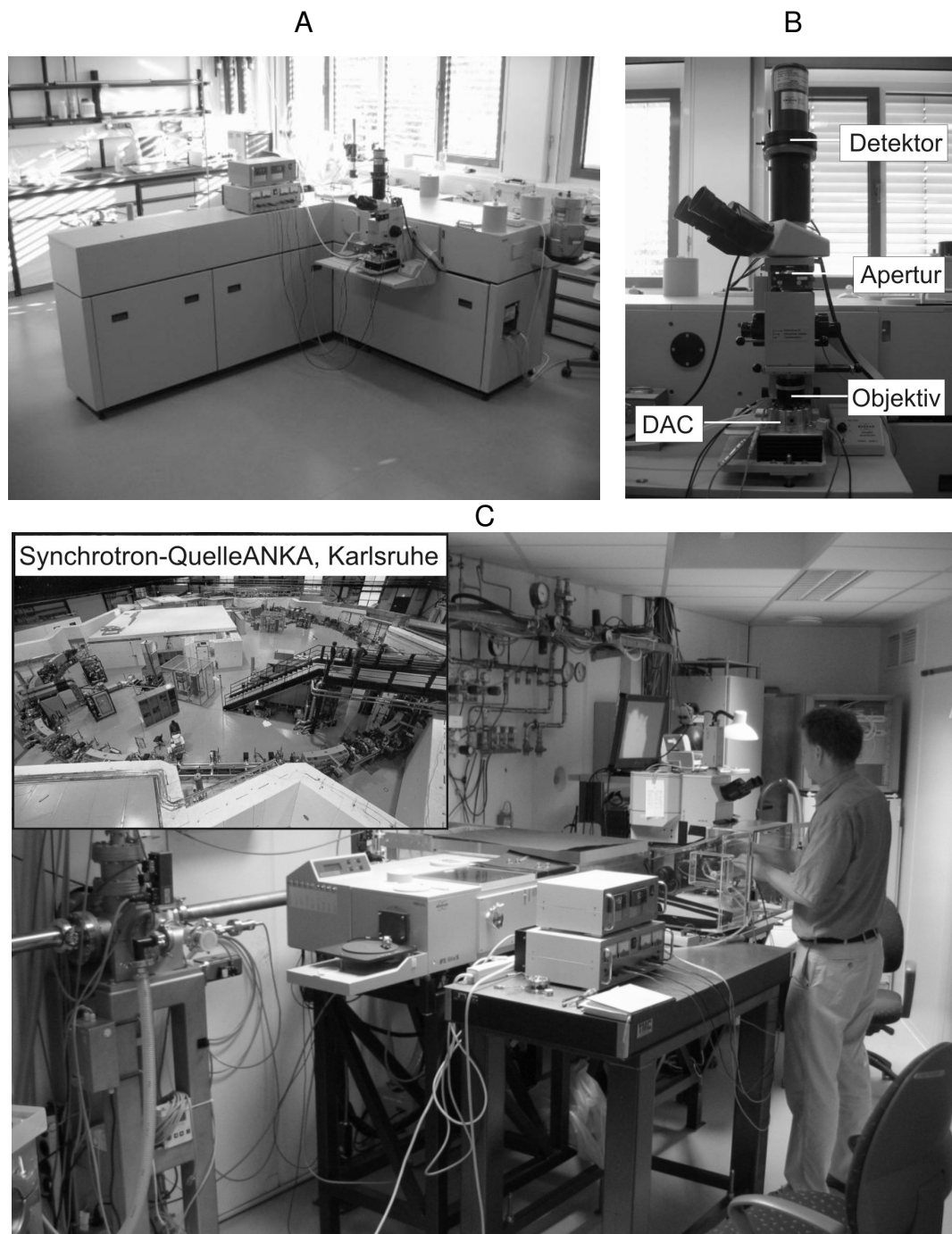


Abbildung 29: In-situ IR-Messungen zur CO₂-Speziation in Silikatschmelzen am Bayerischen Geoinstitut Bayreuth (A,B) und am ANKA in Karlsruhe (C).

In-situ IR-Messungen bei hohen Temperaturen erfordern einen modulierten IR-Strahl, der es ermöglicht auch bei hohen Temperaturen Proben messen zu können. Durch die Modulation, bei der die Intensität als Funktion der Zeit oszilliert, kann dieser Strahl grundsätzlich von der nicht modulierten thermischen Strahlung der Probe unterschieden werden. Bei Temperaturen über 700 °C führt jedoch thermische Strahlung zu einer Übersättigung des Detektors, was ein Probenspektrum nicht mehr verwertbar macht.

Mit der Verwendung einer Aperturblende kann ein Teil der Schwarzkörperstrahlung vor dem Detektor bei hohen Temperaturen abgeschirmt und eine Übersättigung verhindert werden (Abbildung 30).

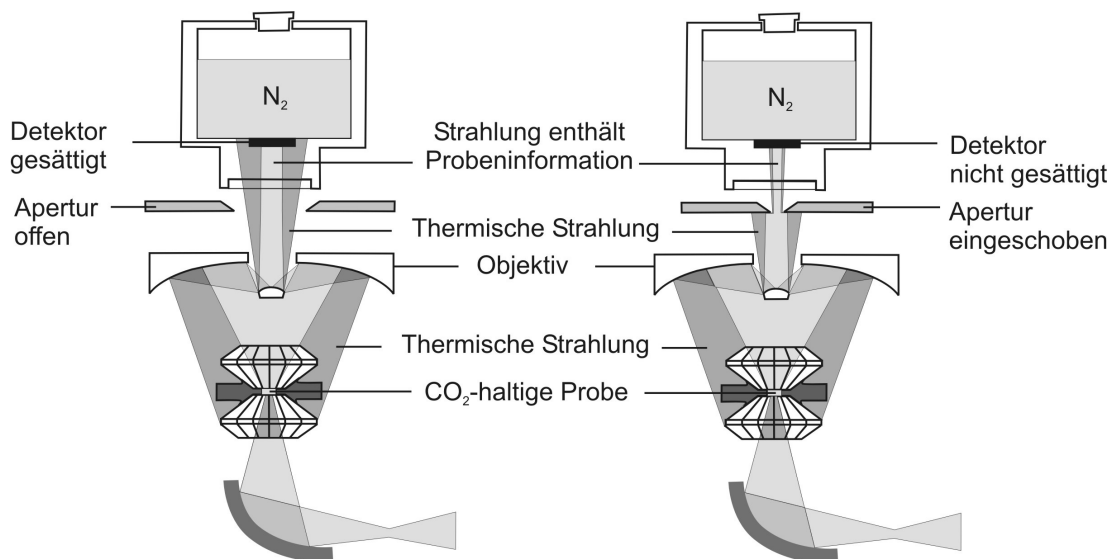


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Abschwächung thermischer Strahlung durch eine Aperturblende während einer in-situ IR-spektroskopischen Messung bei Temperaturen bis über 1000 °C.

Da aber durch die Aperturblende nicht nur die thermische Strahlung, sondern auch ein Teil der modulierten Strahlung vor dem Detektor abgeschirmt wird, ist es mit dem IR-Strahl einer konventionellen Globar-Quelle nur bis etwa 900 °C möglich, auswertbare Spektren zu generieren. Jedoch kann mit einem stärker gebündelten IR-Strahl einer Synchrotronquelle mit höherer Strahlintensität eine noch geringere Aperturblende verwendet werden und damit noch mehr thermische Strahlung vor dem Detektor abgeschirmt werden. Gleichzeitig kann aber durch die hohe Intensität des IR-Strahls noch genügend Strahlintensität mit der Probeninformation den Detektor erreichen,

so dass selbst bei Temperaturen über 1000 °C noch verwertbare IR-Spektren der CO₂-haltigen Silikatschmelze erzeugt werden können.

Eine derartig hohe IR-Strahlintensität kann nur mit einer Synchrotronstrahlenquelle generiert werden. Aus diesem Grund wurde für die in-situ Messungen bei hohen Temperaturen die Synchrotron-Quelle ANKA (2,4 GeV, 90 mA) in Karlsruhe verwendet, um vier unterschiedliche CO₂-haltige Schmelzzusammensetzungen bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Dabei konnte eine 0,60 mm Aperturblende benutzt werden, die einem Probendurchmesser von nur 40 µm entspricht. Dies ermöglichte in-situ IR-Absorptionsmessungen an CO₂-haltigen Schmelzen bis 1050 °C.

Die Messungen erfolgten mit einem Bruker IFS 66v/S mit einem IRscope-II-Mikroskop. Damit waren keine umfassenden Modifikationen für die in-situ Messungen nötig.

2.4.7. Extern beheizbare Moissanitstempelzelle – eine neue in-situ Hochtemperaturtechnik

Vor einigen Jahren wurde dem Moissanit das Potenzial als Stempelmateriale für in-situ Hochtemperaturanwendungen bescheinigt (Xu und Mao, 2000), so dass Moissanit bei Temperaturanwendungen über 1000 °C generell den Diamantstempel ersetzen könnte, da dieser über 1000 °C auch unter Schutzgasatmosphäre allmählich beginnt sich in Graphit umzuwandeln.

Moissanit ist bei 1 bar an Luft bis 1700 °C stabil, im Vakuum bis 2000 °C und im Kontakt zu den meisten Chemikalien wie Fluor, Chlor, geschmolzenen Alkalien und einigen Metallschmelzen noch über 1000 °C beständig (Nassau, 2000). Es wurde gezeigt, dass sich mit Moissanitstempeln Drücke bis über 50 GPa bei 20 °C erreichen lassen (Xu und Mao, 2000). Moissanitstempel können mit Durchmessern von mehreren cm hergestellt werden, was zusätzlich neue Untersuchungsmöglichkeiten eröffnet. Auch ist die Aufheizung einer Probe in einer Moissanitstempelzelle (MAC) mit einem Laser möglich. In einem Experiment wurde beispielsweise eine Graphitprobe bei 30 kbar komprimiert und die Probe mit einem Laser lokal auf etwa 3500 °C erhitzt und gleichzeitig Röntgenuntersuchungen durchgeführt (Hu et al., 2002). Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Dissertation Moissanit als mögliches Stempelmateriale für in-situ Anwendungen bei hoher

Temperatur und Druck in einer extern beheizbaren Stempelzelle vom Bassett Typ (Bassett et al., 1993) einem Praxistest unterzogen. Die Moissanitstempel (Abbildung 31) wurden bei Charles & Colvard (Morrisville, USA) angefertigt.

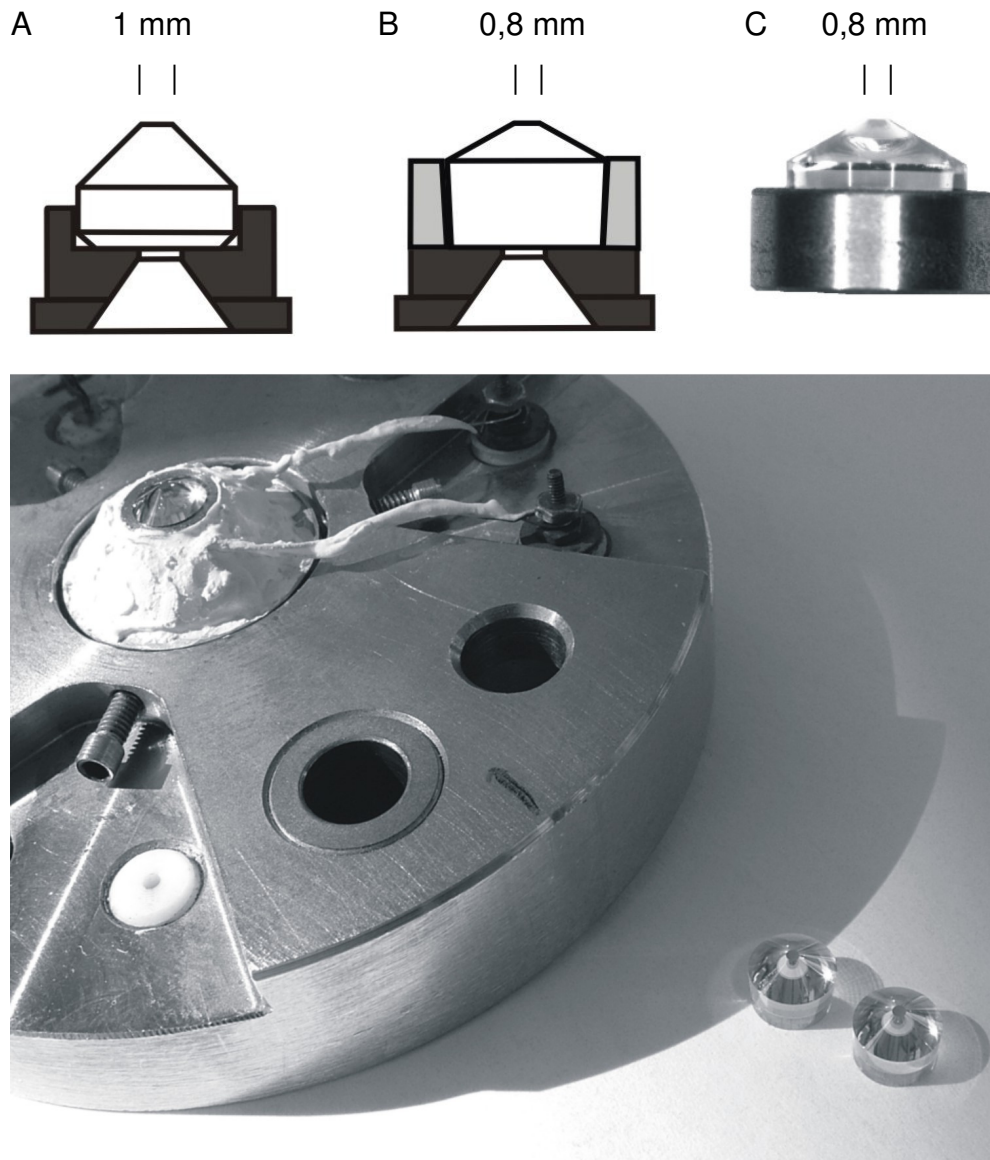


Abbildung 31: Verwendete Typen von Moissanitstempel mit einem maximalen Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 4 mm. A: Erste Form mit einem Stempelflächendurchmesser von 1 mm, B: Zweite Form mit einem Stempelflächendurchmesser von 0,8 mm verpresst in Molybdänring, C: lose im Molybdänring liegender Moissanitstempel vor dem Einpressen. Großes Bild: Loses Moissanitstempelpaar (Zweite Form) neben dem Oberteil einer Stempelzelle vom Bassett-Typ (Bassett et al., 1993). Der eingebaute Moissanitstempel ist in einen Molybdänring eingepresst.

Zunächst wurden die Stempel nach dem Vorbild des Diamantstempel mit Stempelflächendurchmesser von 1 mm konisch ohne Facetten geschnitten (Abbildung 31 A). Nach einer Serie von Experimenten wurde aus Stabilitätsgründen die Basis der Moissanitstempel auf einen Durchmesser von 4,8 mm vergrößert, wobei der maximale Stempeldurchmesser 5 mm betrug. Die Höhe der Stempel betrug 4 mm. Der Stempelflächendurchmesser wurde dabei auf 0,8 mm reduziert (Abbildung 31 B). Die Verjüngung des Stempeldurchmessers von 5 mm auf 4,8 mm mit einem Winkel von 2° ermöglichte es, die Moissanitstempel zur verbesserten Stabilität an der Basis in einen Molybdänring einzupressen und dadurch eine mechanische Vorspannung des Stempels zu erreichen (Abbildung 31 C). Die Moissanitstempel wurden wie Diamantstempel in einer Stempelzelle vom Bassett-Typ (Bassett et al., 1993) verbaut.

Ein geringfügig gelblicher Farbstich der Stempel ist auf wenige ppm Stickstoff zurückzuführen (Nassau, 2000). Die Stempel sind parallel zur C-Achse orientiert. Moissanitstempel mit einem möglichst geringen Anteil an Einschlüssen wurden geordert, da feine Nadeln in hexagonalem Siliziumkarbid bereits beschrieben wurden (Nassau, 2000). Diese sind parallel zur optischen Achse orientiert und wurden auch in nahezu jedem Moissanitstempel gefunden. Die Nadeln haben einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$, sind hohl und können über die gesamte Länge des Stempels reichen. In einem Fall konnte beobachtet werden, dass in die Probenkammer einer mit Wasser beladenen MAC sich an einem angeschnittenen Hohlkanal eine Luftblase bildete. Hier verlief der Hohlkanal von der Stempelfläche durch den gesamten Moissanitstempel hindurch, was zu einem Wasserverlust führte. In jedem Stempel sind zwischen 2 - 5 Hohlkanäle (Abbildung 32) zu finden, die aber meist relativ kurz ($200 \mu\text{m}$ - $500 \mu\text{m}$) und vollständig im Stempel eingeschlossen sind.

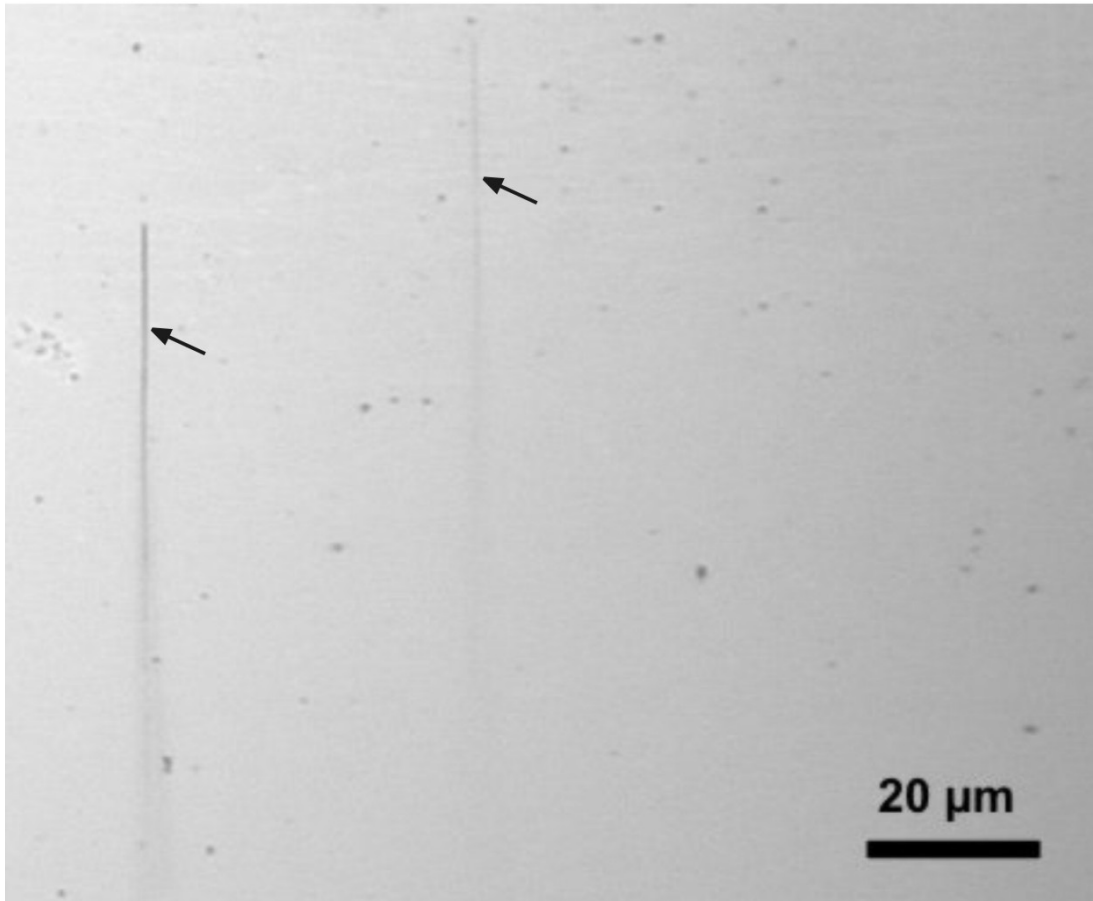


Abbildung 32: Zwei mit Pfeilen gekennzeichnete Hohlkanäle in Moissanit an der Stempeloberfläche parallel zur C-Achse.

Zur Überprüfung der Eignung für IR-spektroskopische Messungen wurde ein Stempelpaar mit je 4 mm Stempeldicke auf eine Dicke von je 2,2 mm reduziert, um die Absorption zu verringern. In Abbildung 33 sind die IR-Spektren im Vergleich zu einer leeren DAC gezeigt. Die Bandenpositionen von Karbonat und molekularem CO_2 sind in der Abbildung 33 zum Vergleich grau hinterlegt. Der Vergleich zeigt, dass unterhalb einer Wellenzahl von 2000 cm^{-1} eine starke Absorption bei der MAC auftritt. Karbonatbanden können also in einer MAC mit IR-Spektroskopie nicht untersucht werden. Jedoch zeigt der Moissanit im Wellenzahlenbereich zwischen 2100 und 2250 cm^{-1} eine relativ geringe Absorption in einem Bereich, wo Diamant hingegen sehr stark absorbiert. In diesem Wellenzahlbereich ist Moissanit als Stempelmaterial besser geeignet als Diamant.

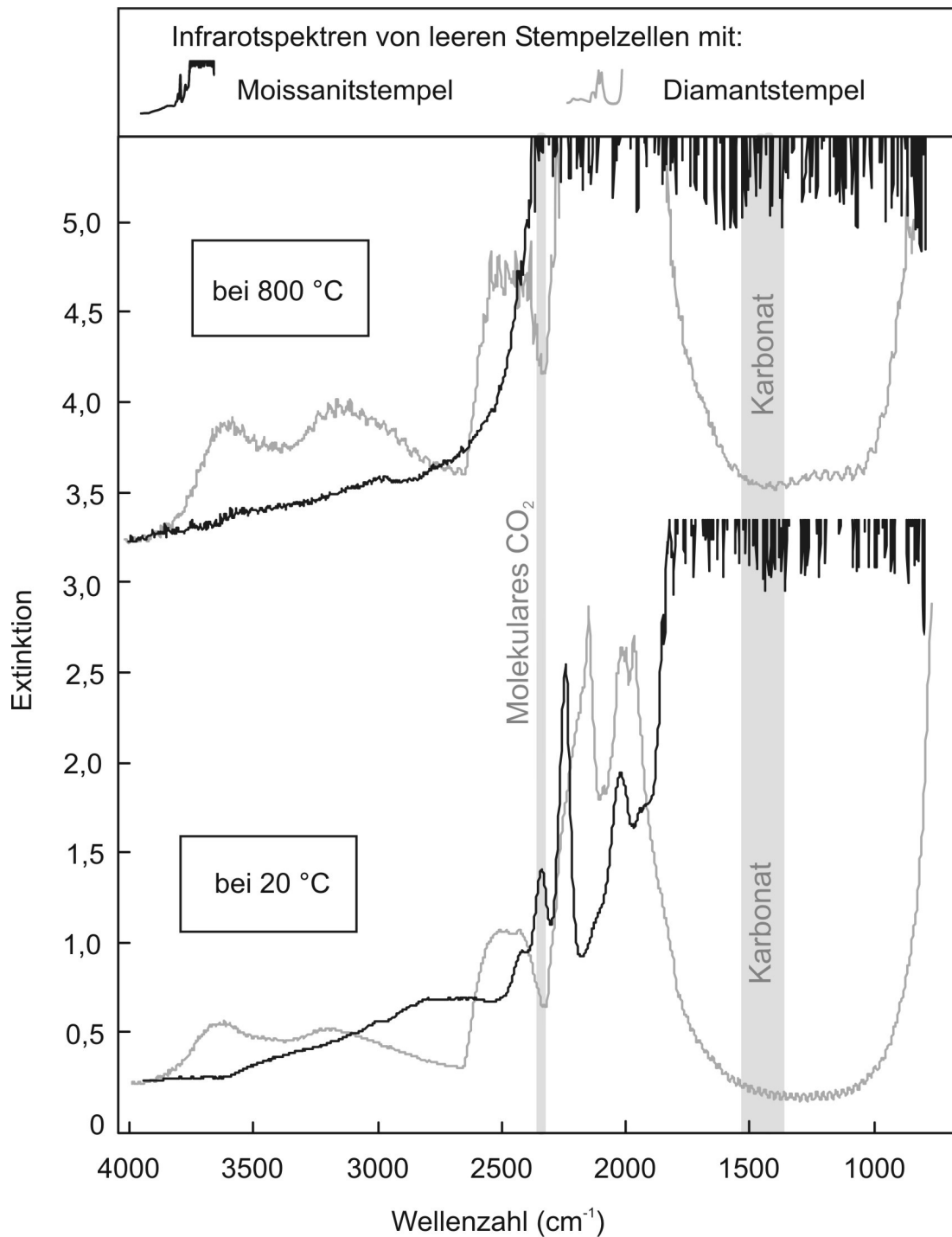


Abbildung 33: Vergleich der IR-Spektren von einer leeren MAC mit denen einer leeren DAC bei 20 °C und bei 800 °C.

Die IR-Bande von molekularem CO₂ kann im Gegensatz zu Karbonat in einer MAC bei 20 °C gemessen werden. Bei hoher Temperatur ist jedoch auch dieser Wellenzahlbereich durch den Anstieg der Intensität der Banden von Moissanit zwischen 2000 und 2500 cm⁻¹ nicht mehr messbar. Dagegen kann molekulares CO₂ auch bei hohen Temperaturen in einer DAC noch ohne

weiteres gemessen werden (Abbildung 33). Aus diesem Grund eignen sich Diamantstempel für die in-situ Untersuchung der CO₂-Speziation sehr gut. Dagegen sind Moissanitstempel für eine IR-spektroskopische Untersuchung der CO₂-Speziation nicht verwendbar. Banden einer Probe mit Wellenzahlen $> 2600 \text{ cm}^{-1}$ können hingegen sowohl bei niedrigen als bei hohen Temperaturen in einer MAC gemessen werden. Auch könnte die CO₂-Speziation in einer MAC prinzipiell mit Raman-Spektroskopie untersucht werden.

Es wurden zahlreiche Hochtemperaturexperimente mit der MAC bei unterschiedlichem Druck durchgeführt. Als Probe diente destilliertes Wasser. Die Metaldichtungen wurden aus Iridium und Rhenium hergestellt. Vor dem Aufheizen wurden die gebohrten Dichtungen, üblicherweise zwischen 0,2 und 0,25 mm dick und mit einer Probenkammerbohrung von 0,4 mm Durchmesser bei 20 °C in der MAC verpresst, so dass auf jeder Seite ein Stempелеindruck zwischen 25 und 30 µm Tiefe entstand.

Bereits nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass Moissanit im Vergleich zum Diamant viel sensitiver bei hohen Temperaturen auf Druck reagiert. Es war nicht möglich, fest angezogene Moissanitstempel (wie sonst beim Aufheizen einer DAC üblich) in der Stempelzelle statisch bis auf über 1000 °C zu heizen. In allen Fällen kam es dabei zu einem Bruch der Moissanitstempel. Möglicherweise dehnten sich die je 4 mm dicken Moissanitstempel mit der Temperatur stärker aus, als die in der Regel kleineren Diamantstempel. Nur eine Druckentlastung bereits bei wenigen 100 °C durch Lösen der Feststellschrauben führte bereits zu einem etwas stabileren Verhalten. Das unkontrollierte Lösen der Feststellschrauben der Stempelzelle führte jedoch dazu, dass die Zelle undicht wurde. Es wurde deshalb nach Möglichkeiten gesucht, die MAC bei hohen Temperaturen gezielt vom Druck zu entlasten. Ein statisches Einstellen des Druckes am Anfang führte entweder zu einem Zerschlagen durch zu hohen Druckaufbau während des Aufheizens oder ein zu geringer Druckaufbau am Anfang führte zu einem vollständigen Verlust der Probe bei niedrigen Temperaturen.

Zunächst wurde Rhenium als Dichtungsmaterial getestet. Es zeigte sich jedoch, dass möglicherweise durch die Härte und schweren Deformierbarkeit

von Rhenium, die unter Druck stehenden Moissanitstempel bereits bei niedrigen Temperaturen zwischen 350 – 500 °C zersprangen, obwohl unter gleichen Bedingungen Diamantstempel bis 1000 °C ohne Probleme hätten aufgeheizt werden können. Selbst als die Feststellschrauben der Stempelzelle kaum angezogen waren und damit die Moissanitstempel nahezu ohne Druck auf der Rheniumdichtung auflagen, bildeten die Moissanitstempel an der Oberfläche ein feines Rissmuster in dem Bereich, wo die Stempel auf die Rheniumdichtung aufsetzten (Abbildung 34). Dies deutete daraufhin, dass bei Rhenium aufgrund seiner Härte und schweren Deformierbarkeit besonders bei niedrigen Temperaturen ein großer Druckgradient entsteht, der bei Moissanit zu einer Überbelastung führt. In der Probenkammer selbst ist der Druck dabei wahrscheinlich viel geringer als der Druck der zwischen Moissanitstempel und der Rheniumdichtung mit steigender Temperatur aufgebaut wird.

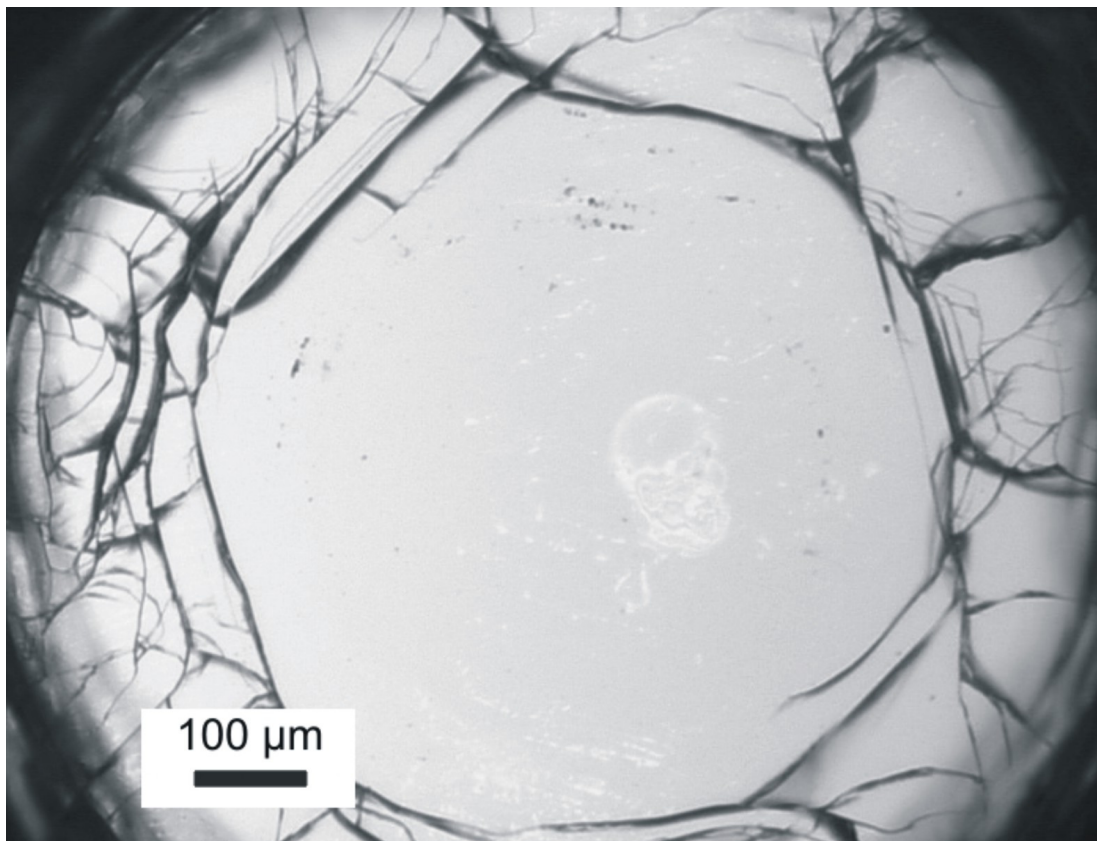


Abbildung 34: Blick auf die Oberfläche eines Moissanitstempels mit Spannungsrissen durch einen Druckgradienten zwischen dem zentralen Bereich und dem Randbereich nach Verwendung einer mit Wasser gefüllten Rheniumdichtung nach 1000 °C. Rissmuster beschränkt sich auf den ehemaligen Kontaktbereich zur Metaldichtung.

Eine Verbesserung brachte die Verwendung von Iridium als Metaldichtung. Da sich Iridium leichter deformieren lässt als Rhenium, konnte mit geringeren Druckgradienten zwischen Probenkammer und Metaldichtung gerechnet werden. Um die Druckentwicklung beim Aufheizen des Experiments beobachten zu können, wurde die Zelle nach der Beladung mit der Probe nicht sofort angezogen. Dabei wurden Interferenzfarben beobachtet, die an der Grenzfläche zwischen Moissanitstempel und dem Dichtung entstehen, wenn diese zu Beginn beim Schliessen der Stempelzelle in Kontakt kommen (Abbildung 35).

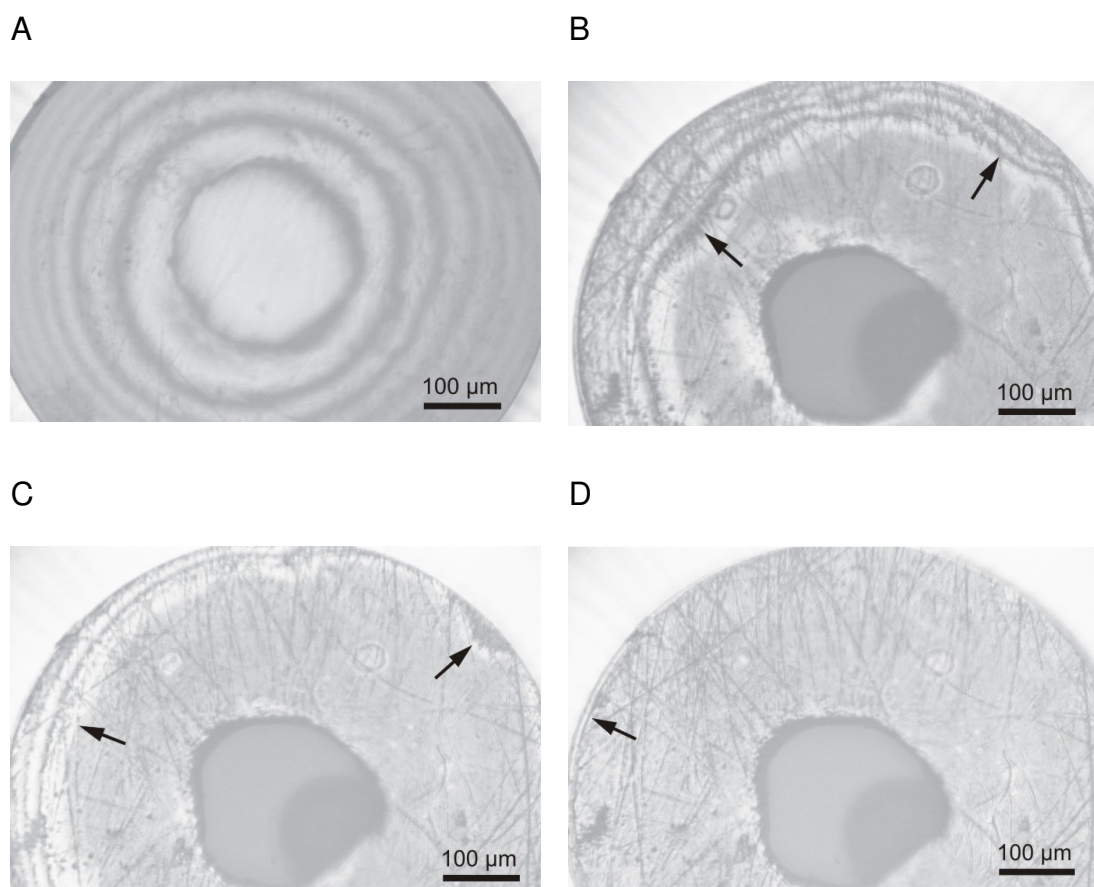


Abbildung 35: Blick durch eine MAC mit Newtonschen Ringen. A: Justierte MAC wobei sich die gegenüberliegenden Moissanitstempel berühren. B Newtonsche Ringe durch den Kontakt von Moissanitstempel mit der Metaldichtung, im Zentrum ist destilliertes Wasser mit einer Gasblase zu sehen, C,D: Mit zunehmendem Druck verschieben sich die Newtonsche Ringe nach außen, bis diese vollständig verschwunden sind.

Durch ein Anziehen der Feststellschrauben wanderten diese Newtonschen Ringe durch einen zunehmenden Druck nach außen, hingegen bewegten sich die Ringe in Richtung Probenkammer, wenn der Druck auf die Zelle reduziert wurde. Auf diese Weise konnte der Druck am Anfang des Experiments über die Lage der Newtonschen Ringe ungefähr eingestellt und eine Änderung des Druckes während des Experiments direkt beobachtet werden. Die Oberfläche der Moissanitstempel unterstützt diese Art der Druckeinstellung in der Zelle zusätzlich, da die Stempeloberflächen herstellungsbedingt leicht konvex waren. In der Stempelzelle gut justierte Moissanitstempel ergeben durch Interferenzen Newtonsche Ringe genau um das Zentrum herum. Diese Interferenzen entstehen auch, wenn die Moissanitstempel auf die beladene Metaldichtung aufsetzen (Abbildung 35).

In der MAC wurde der Druck nun so eingestellt, dass am Rand noch ein Interferenzring zu sehen war. Wurde die Zelle nun aufgeheizt wanderte dieser Ring durch den ansteigenden Druck nach außen. Noch bevor die Interferenz vollständig verschwunden war, konnten die Feststellschrauben der Stempelzelle während des Aufheizens geringfügig gelockert werden, so dass die Interferenz bis zur ursprünglichen Position zurückwanderte. So konnte ein zu großer Druckaufbau während des Experiments verhindert werden. Bei dem Experiment M1 wurde destilliertes Wasser zusammen mit einer Luftblase in eine vorgepresste Ir-Dichtung geladen und über die Feststellschrauben der Druck in der MAC so angelegt, dass am Rand gerade noch ein Interferenzring zu sehen war. Die MAC wurde dann auf über 900 °C aufgeheizt. Beim Aufheizen wanderte der Interferenzring nach außen, war jedoch bei 900 °C noch sichtbar (Abbildung 36). Beim Aufheizen wurde eine Homogenisierungstemperatur von 148 °C ermittelt. Dies entspricht einer Dichte des Wassers von $0,919 \text{ g/cm}^3$. Unter der Annahme, dass sich die Dichte des Wassers während des Experiments nicht ändert, folgt das Wasser als Funktion von Druck und Temperatur einer bestimmten Isochore (Fisher, 1976).

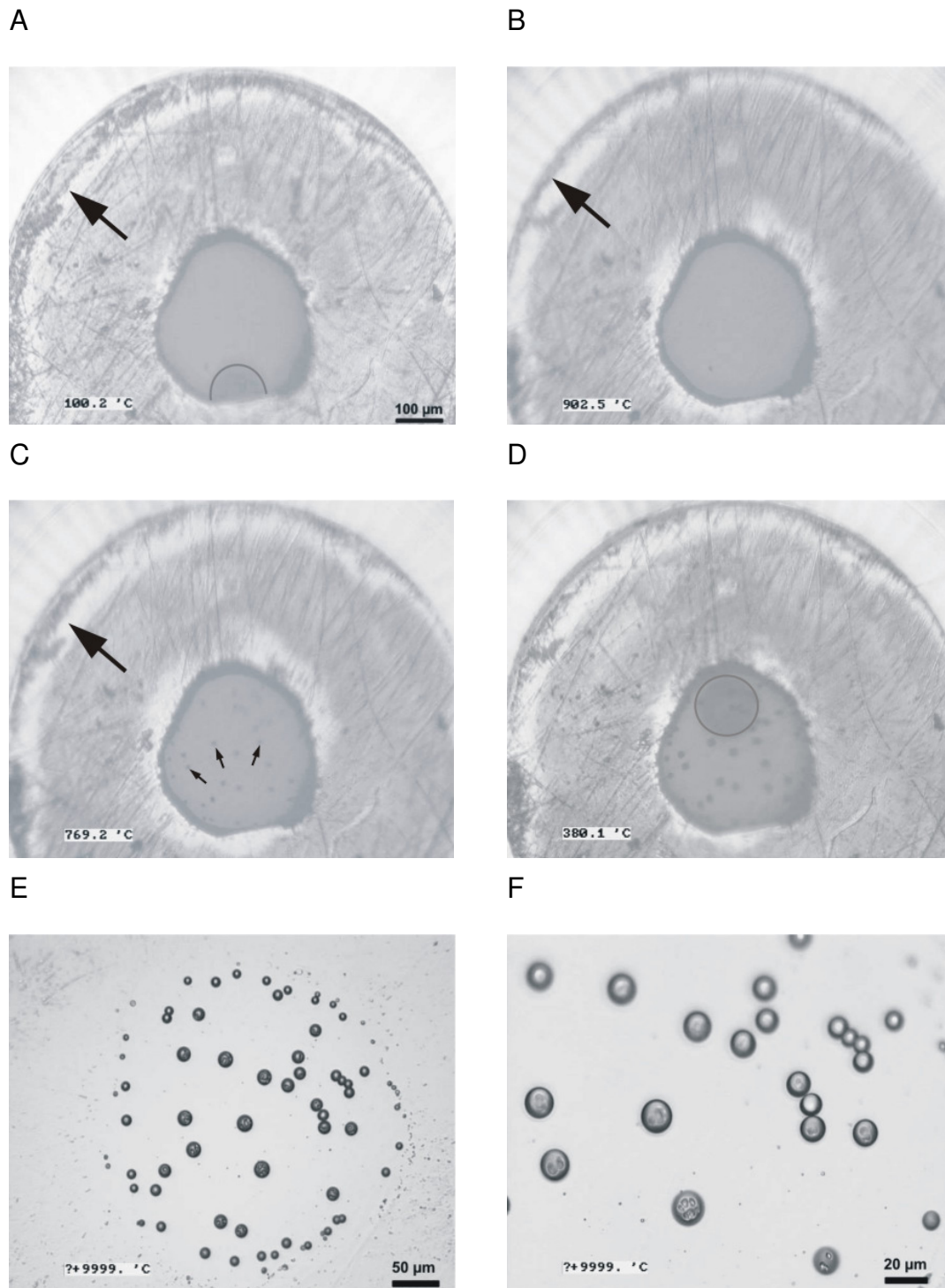


Abbildung 36: Aufheizung einer MAC mit Ir-Dichtung und Wasser bis über 900 °C (Experiment M1). Beim Abkühlen fallen SiO₂-Kügelchen aus. Der Rand der Luftblasen im Bild A und D ist zum besseren Kontrast mit einem grauen Strich unterlegt.

Dies ist für Wasser mit einer Dichte von 0,919 g/cm⁻³ in Abbildung 37 gezeigt ist. Der resultierende Maximaldruck in der Probenkammer liegt bei einer Temperatur von 900 °C bei etwa 13 kbar.

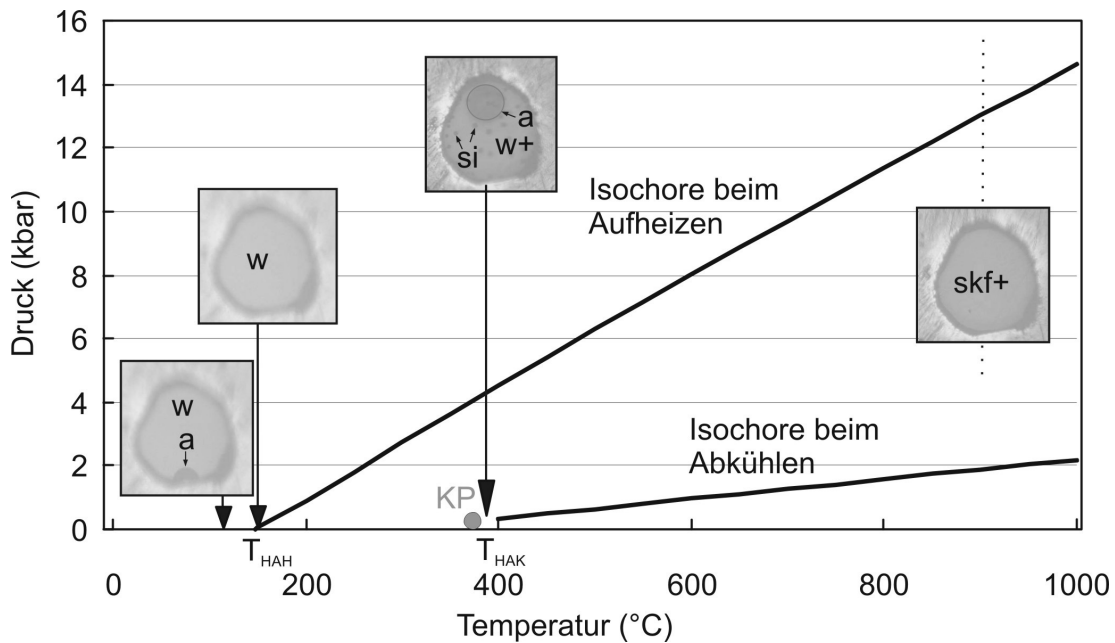


Abbildung 37: Experiment M1: Schematisches Diagramm mit der sich über die Homogenisierungstemperatur beim Aufheizen (T_{HAH}) von 148 °C ergebenden Isochore von Wasser mit einer Dichte von 0,92 g/cm³. Abkürzungen: T_{HAH} - Homogenisierungstemperatur beim Aufheizen, T_{HAK} - Homogenisierungstemperatur beim Abkühlen; KP - Kritischer Punkt bei 374 °C und 0,22 kbar (Fisher, 1976); a - Luftblase; w - Wasser; skf - superkritisches Fluid, + „plus“ steht für in Lösung gegangenes Silizium und Kohlenstoff; si - ausgefälltes kolloidales SiO₂.

Eine Abscheidung von SiO₂-Kügelchen (Abbildung 36 C-F) belegt, dass Silizium und damit auch Kohlenstoff im Wasser gelöst und damit die Eigenschaft des Fluids verändert wurde. Jedoch geben die 13 kbar bei 900 °C eine Größenordnung vom maximal erreichten Druck in der Probenkammer der MAC, bei dem es nicht zu einem Zerschlagen der Moissanitstempel gekommen ist. Vermutlich wurde jedoch nur ein Druck <10 kbar erreicht.

Beim Abkühlen wurde eine Homogenisierungstemperatur von 380 °C beobachtet (Abbildung 37). Bei dem Experiment ist also offenbar ein Verlust von Wasser und damit ein Druckverlust eingetreten. Aus der Homogenisierungstemperatur beim Abkühlen würde sich ein Druck von nur noch 1,9 kbar bei 900 °C ergeben. Die gemessene Homogenisierungstemperatur ist geringfügig höher als der kritische Punkt bei 374 °C und 0,22 kbar. Vermutlich ist die Lösung von Kohlenstoff und Silizium

aus den Moissanitstempeln in das Fluid hinein für diese Abweichung verantwortlich.

Ausgehend von diesem Experiment (M1) wurde versucht, höhere Temperaturen zu erreichen und Druckverluste zu unterbinden. Bei einem folgenden Experiment (M2) wurde die MAC bis auf über 1000 °C aufgeheizt. Die Homogenisierungstemperatur betrug beim Aufheizen 214 °C mit einer korrespondierenden Dichte des Wassers von $0,848 \text{ g/cm}^3$. Gegenüber dem vorangegangenen Experiment (M1) folgte das Wasser bei diesem Experiment (M2) einer Isochore mit geringerem Druck- zu Temperaturverhältnis (Abbildung 38).

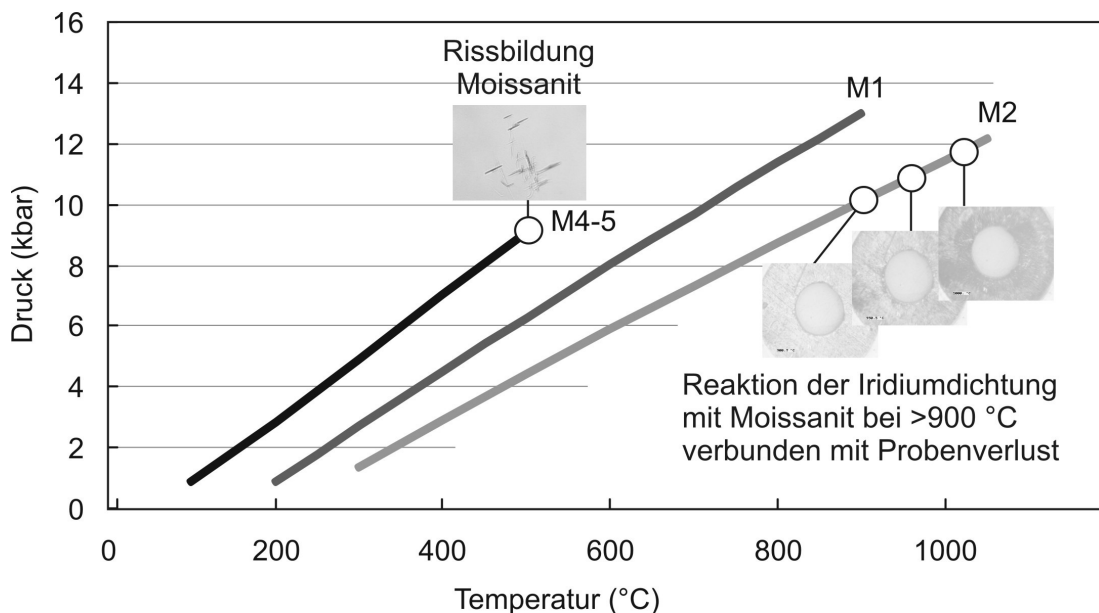


Abbildung 38: Vergleich von 3 resultierenden Isochoren für Wasser beim Aufheizen bei unterschiedlichen Experimenten mit der MAC unter Verwendung einer Ir-Dichtung

Bei Temperaturen über 900 °C verdunkelte sich jedoch die Kontaktfläche zwischen Moissanitstempel und Ir-Dichtung. Dieser Farbeffekt entstand vermutlich durch eine Reaktion der Ir-Dichtung mit Moissanit, wobei Graphit gebildet wurde (Abbildung 39). Bei dieser Reaktion entwich sämtliches Wasser aus der Probenkammer.

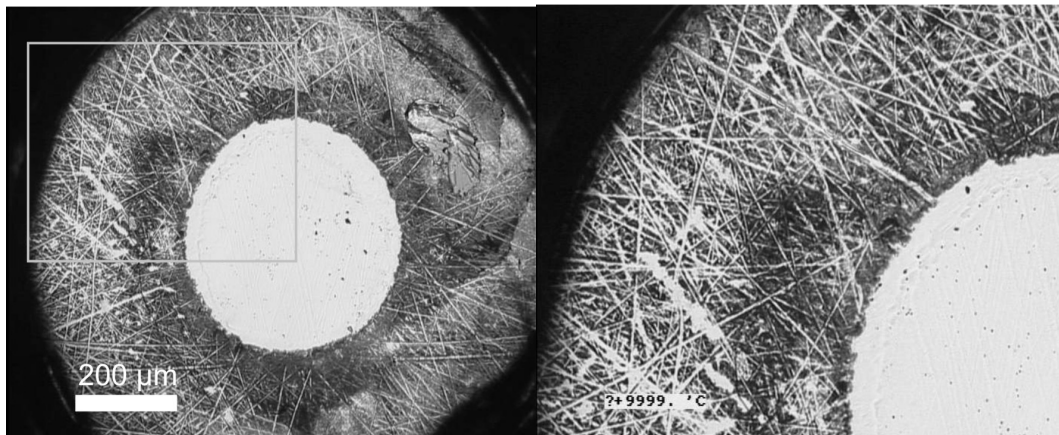


Abbildung 39: Ansicht eines Moissanitstempels mit Graphitisierung durch den Kontakt mit Iridium bei Temperaturen bis über 1000 °C. Die Striche zeichnen ehemalige Schleifkratzer auf der Oberfläche der Ir-Dichtung nach.

Vermutlich kam es im Kontakt zwischen Moissanit und Iridium zu der Bildung einer Iridium-Silizidlegierung, bei der Graphit zurückbleibt. Die Silizidbildung von Iridium ist bekannt (Hörmann, 2004). Bei einem Test mit einer Platindichtung konnte indes die Bildung von Pt_3Si direkt nachgewiesen werden. Bereits bei 740 °C begann eine Graphitisierung der Moissanitstempeloberfläche und bei 800 °C kam es zu einem eutektischen Schmelzen der Platindichtung und zur Bildung von Schmelztropfen (Abbildung 40). Die Mikrosondenanalyse eines der Schmelztröpfchen ergab im Platin maximale Gehalte von bis zu 30 at. % Si. Im oberen Bereich eines Schmelztröpfchen ließ der Gehalt von 25 at. % Si auf die Bildung von Pt_3Si schließen (Abbildung 40). Pt_3Si hat einen Schmelzpunkt zwischen 830 °C und 870 °C (Chou, 1991), jedoch konnte bereits bei einer Temperatur von 740 °C eine Reaktion zwischen den Moissanitstempeln und Platin beobachtet werden. Bei Rhenium konnte indes kein Hinweis auf eine Reaktion mit Moissanit gefunden werden.

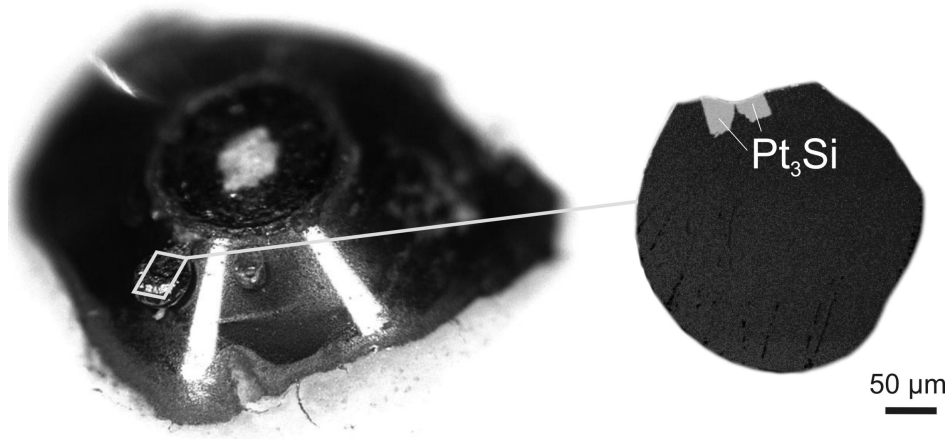


Abbildung 40: Ansicht des unteren Moissanitstempels der MAC nach einem Versuch bis 900 °C mit einer Platindichtung. Deutlich erkennbar sind die Schmelzperlen am oberen Rand des Stempels. Rechts ist ein polierter Querschnitt des eutektischen Schmelztröpfchens als BSE-Bild zu sehen. Die hellen Bereiche zeigen Si-Gehalte im Platin von 25 at. %.

In weiteren Experimenten wurde versucht die Wasserdichte so hoch wie möglich zu halten, um den Druck in der Probenkammer zu erhöhen. Dazu wurde in den Experimenten M4-5 eine nur 30 µm große Luftblase in die Probenkammer gelassen. Die Homogenisierungstemperatur betrug damit nur noch 32 °C, was einer Dichte ρ des Wassers von $0,995 \text{ g/cm}^{-3}$ entsprach. Die resultierende Isochore ist in Abbildung 38 links gezeigt. Bei diesem Versuch waren nur noch in einem kleinen Randbereich Interferenzen zu erkennen. Bei 500 °C bildete der Moissanitstempel jedoch an einer Stelle feine Risse aus. Dies zeigte, dass die Belastungsgrenze der Moissanitstempel erreicht war. Bei der Betrachtung der resultierenden Isochoren der Experimente (M1), M2 und M4-5 in Abbildung 38 zeigt sich, dass unter Verwendung von Ir-Dichtungen kaum mehr als ein Druck von 10 kbar bei 1000 °C in der Probenkammer mit Wasser erreicht werden kann, ohne dass die Moissanitstempel Schaden nehmen. Der Druck zwischen Moissanit und Ir-Dichtung dürfte jedoch deutlich höher sein, als der Druck in der Probenkammer selbst.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Moissanit als Stempelmaterial zur visuellen in-situ Beobachtung von Stoffsystemen bei Temperaturen bis 1200 °C bei 1 bar generell verwendbar ist. Am Geoinstitut Bayreuth zeigen bisher unpublizierte Experimente der Forschergruppe um Walte, Schiavi und

Keppler, dass Langzeit in-situ Beobachtungen in MAC problemlos bei 1200 °C über mehrere Stunden lang bei 1 bar möglich sind. Experimente bei gleichzeitig hoher Temperatur und wenigen kbar an Druck sind eingeschränkt möglich, aber die Durchführung ist schwierig, aufwendig und bei weitem nicht so einfach durchführbar wie bei Diamantstempel. Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Dichtungsmaterials von entscheidender Bedeutung ist, da Moissanit bei hohen Temperaturen empfindlich auf Druckgradienten reagiert. Es kommt oft zu einer unvorhergesehenen Rissbildung, die zu einem Zerschlagen des Moissanitstempels führt.

Mit einer extern beheizbaren MAC, bei der sich der Anpressdruck beim Aufheizen präzise und systematisch steuern ließe, könnten auftretende Druckgradienten in der MAC auch unter Verwendung eines verbesserten Dichtungsmaterials reduziert werden und es wären in-situ Experimente bei 1200 °C und 10 - 20 kbar unter Verwendung einer extern beheizbaren Stempelzelle vom Bassett-Typ (Bassett et al., 1993) denkbar. Die Silizidbildung mit Metallen sowie eine unterschiedliche Löslichkeit von Silizium und Kohlenstoff in die Probe hinein verursachen jedoch zusätzliche Probleme. Den klassischen Diamantstempel wird Moissanit demnach kaum im großen Maßstab für synchrone Hochdruck- und Hochtemperaturenanwendungen ersetzen können. Für mehrstündige Beobachtung von Stoffsystemen bei 1 bar und Temperaturen bis über 1200 °C ist Moissanit jedoch einfach zu handhaben und damit das beste Stempelmaterial, das zurzeit im großen Maßstab für Forschungszwecke eingesetzt werden kann. Die Schlussfolgerung von Xu und Mao (2000), dass Moissanit als Stempelmaterial für Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente verwendet werden können, muss eingeschränkt werden. Die limitierte Anwendbarkeit von Moissanit für Experimente, bei denen gleichzeitig hohe Temperaturen und hoher Druck in der Stempelzelle herrscht, die von Zhang et al. (2002) vorausgesagt wurde, konnte hingegen erstmals experimentell bestätigt werden. Oberhalb von 400 °C nimmt die Festigkeit von Moissanit sehr stark ab und ist bei 1000 °C vergleichbar mit der von Wolframkarbid bei 20 °C (Zhang et al., 2002).

3. Ergebnisse

3.1 Syntheseprodukte

Etwa 80 % der synthetisierten CO_2 -freien und CO_2 -haltigen Gläser waren transparent und nahezu farblos. Ausnahmen bilden nur wenige CO_2 -gesättigte, gelblich gefärbte Gläser mit Albit-Diopsidzusammensetzung sowie weinrot gefärbtes Glas von basaltischem Andesit. Die gelbliche Verfärbung von CO_2 -gesättigten Albit-Diopsidgläsern ist vermutlich auf Silber zurückzuführen, das bei der Zersetzung von Silberoxalat und Silberoxid freigesetzt wurde. Die weinrote Verfärbung der synthetisierten basaltischen Andesitgläser ist auf den Mangangehalt zurückzuführen, der als Eisenersatz in der Schmelzzusammensetzung dient.

Unter oxidierenden Bedingungen synthetisierte Gläser mit CO_2 -Gehalten $> 0,8$ Gew. % zeigen fein verteilte, bis μm große Körnchen. Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass es sich hierbei um regelmäßige Silber- (Abbildung 41), Gold- oder unregelmäßige Platinkörnchen von der Probenkapselwand handelt. Es wurde beobachtet, dass die Korngröße und Anzahl der Körnchen zur Platinkapselwand hin abnimmt, was durch die Legierung der Metalltröpfchen mit der Platinwand während des Experiments erklärbar ist.

Die Mikrosonden-Analysen aller Basisgläser sind in Tabelle 4 gezeigt.

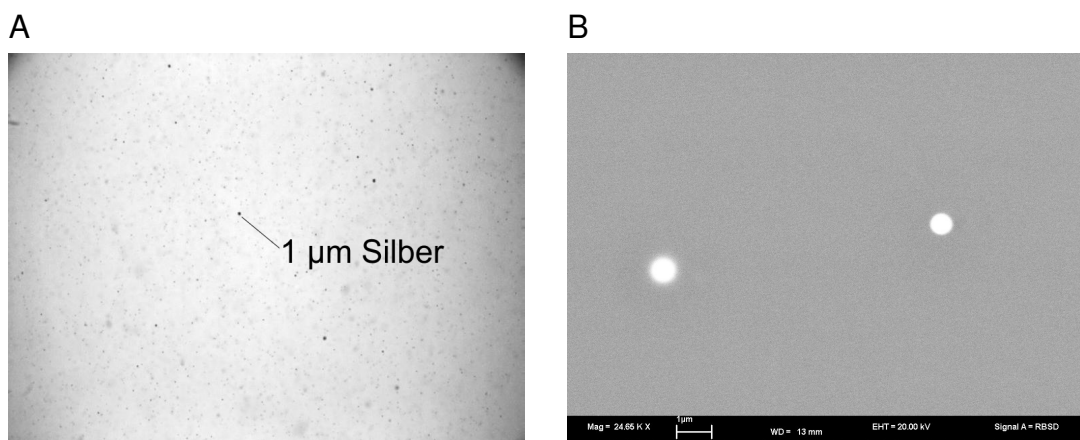


Abbildung 41: Silbertröpfchen in CO_2 -haltigem Albit-Diopsidglas.
 A: Durchlichtbild mit 0,1 mm Bildbreite (PZ 23: 1 Gew. % CO_2),
 B: SEM-Bild von $<1 \mu\text{m}$ Silbertröpfchen in $\text{Ab}_{60}\text{Di}_{40}$ -Glas (PZ55: 0,8 Gew. % CO_2).

Tabelle 4: Mikrosondendaten der CO₂-freien Basisgläser. In Klammern ist die Standardabweichung von n-Analysen angegeben.

	Ab ₅₀ Di ₅₀	Ab ₆₀ Di ₄₀	Ab ₇₅ Di ₂₅	Ab ₉₀ Di ₁₀	Alkalisilikat	Dazit	Dazit (Nowak et al., 2003)	Phonolit	Basaltischer Andesit
n	60	20	35	60	150	20		60	25
Gew. %									
SiO ₂	62,09 (0,38)	62,80 (0,26)	66,15 (0,20)	68,89 (0,20)	59,93 (0,31)	70,73 (0,43)	71,78	58,45 (0,50)	55,69 (0,20)
Al ₂ O ₃	9,56 (0,20)	11,74 (0,26)	13,03 (0,08)	14,94 (0,10)	-	15,49 (0,25)	15,31	23,77 (0,33)	17,98 (0,39)
Na ₂ O	6,01 (0,10)	7,43 (0,05)	9,10 (0,06)	10,96 (0,08)	16,31 (0,17)	4,51 (0,10)	4,52	10,75 (0,20)	3,83 (0,05)
K ₂ O	-	-	-	-	21,45 (0,11)	3,05 (0,05)	2,97	5,50 (0,11)	2,23 (0,06)
MgO	9,04 (0,14)	6,62 (0,06)	4,41 (0,05)	1,86 (0,03)	-	2,33 (0,12)	2,26	-	4,47 (0,05)
CaO	12,77 (0,13)	9,57 (0,07)	5,73 (0,06)	2,36 (0,04)	-	3,08 (0,13)	3,09	-	9,03 (0,12)
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,52 (0,05)	0,4	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	5,98 (0,07)
Gesamt	99,46	98,16	98,41	99,01	97,69	99,71	100,33	98,48	99,21
NBO/T	0,75	0,53	0,34	0,17	0,98	0,09	0,09	0,14	0,42

Die Summe bei der Analyse der Alkalisilikatschmelzzusammensetzung von 97,7 % ist möglicherweise auf die reaktive Oberfläche des Alkalisilikatglases zurückzuführen. Dies ist in Abbildung 42 gezeigt. Während das Alkalisilikatglasbruchstück bei 100 °C im Trockenofen keine Änderungen an seiner Glasoberfläche zeigte, bildete sich nach 48 h bei 20 °C an Luft an der Oberfläche des Glasbruchstückes ein milchiger Überzug (Abbildung 42).

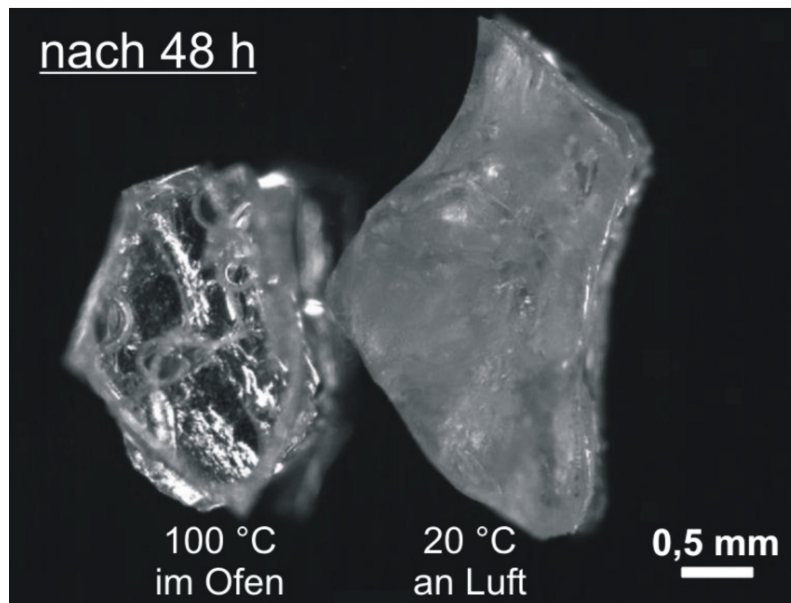


Abbildung 42: Zwei Glasbruchstücke von CO₂-freiem Alkalisilikat nach 48 h bei 100 °C im Trockenofen und nach der gleichen Zeit bei 20 °C an Luft.

Das verwendete Dazitglas basiert auf der von Nowak und Mitarbeiter (2003) synthetisierten Schmelzzusammensetzung (Tabelle 4). Aus diesem Grund ist diese Zusammensetzung für einen direkten Vergleich neben dem in dieser Arbeit verwendeten Dazitschmelzzusammensetzung in der Tabelle 4 mit aufgeführt.

In Abbildung 43 und in Abbildung 44 ist die Lage der Alkalisilikat- und Phonolitzusammensetzung in ternären Phasendiagrammen bei 1 bar durch einen schwarzen Punkt dargestellt. Die Zusammensetzungen liegen in der Nähe der Minima der Liquidustemperatur.

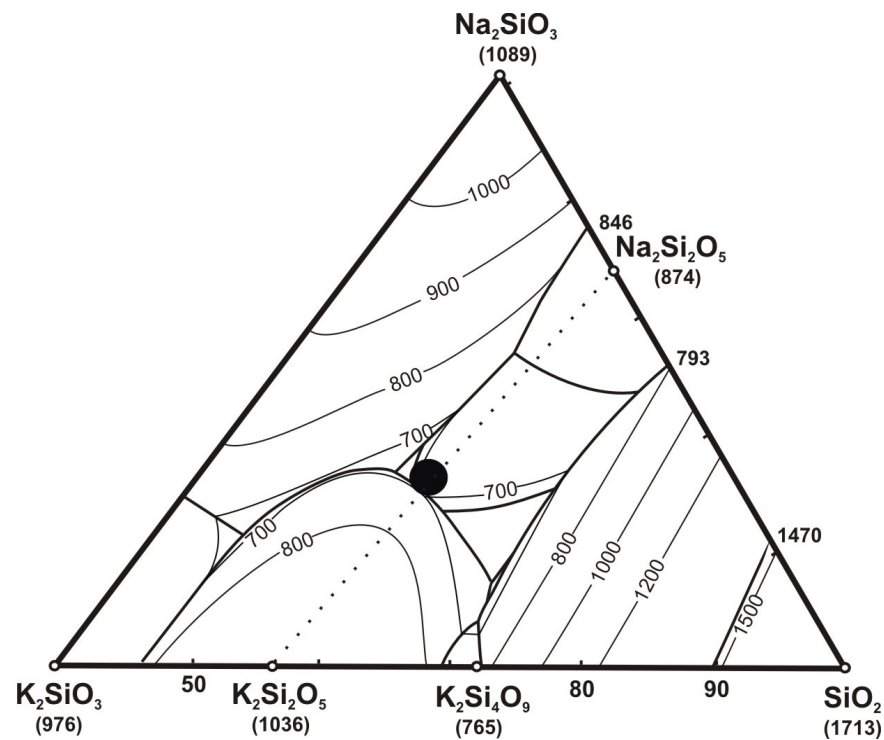


Abbildung 43: Phasendiagramm von Alkalisilikat (Kracek, 1932). Markierung der Glaszusammensetzung: schwarzer Punkt.

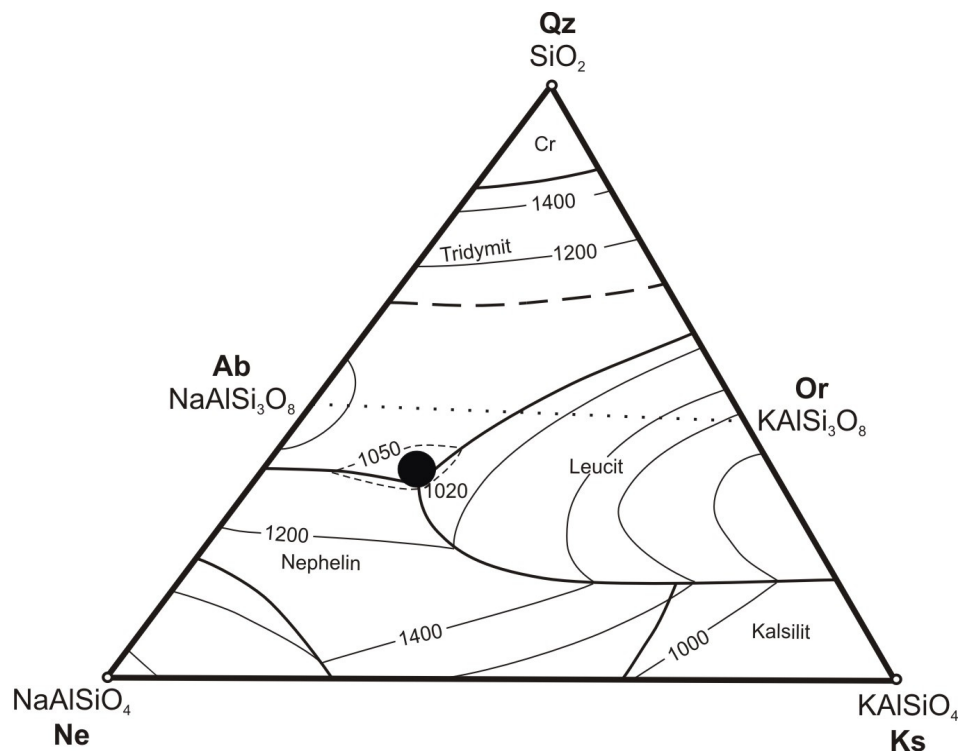


Abbildung 44: Phasendiagramm von Phonolit (Fudali, 1963). Markierung der Glaszusammensetzung: schwarzer Punkt.

3.2 CO₂-Speziation in abgeschreckten Silikatschmelzen

3.2.1. CO₂ in Albit-Diopsidgläsern

Die Speziation von CO₂ in Silikatschmelzen ist stark abhängig von der jeweiligen Schmelzzusammensetzung (Fogel und Rutherford, 1990; Tamic et al., 2001; King und Holloway, 2002; Behrens et al., 2003; Behrens et al., 2004). Unklar ist jedoch, ob das gelöste CO₂ die Struktur der Silikatschmelze beeinflusst und ob es zu einer Polymerisation (Mysen und Virgo, 1980) oder zu einer Depolymerisation (Brearley und Montana, 1989) der Silikatschmelze durch die Lösung von CO₂ kommt.

Eine Serie CO₂-haltiger Gläser mit unterschiedlichen Albit- zu Diopsidverhältnissen wurde bei 20 kbar und 1600 °C synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung der CO₂-freien Gläser ist der Tabelle 4 zu entnehmen. Innerhalb dieser Serie kann die CO₂-Speziation und ihr Einfluss auf eine depolymerisierte basaltähnliche Schmelze mit einem Albit-Diopsid-Verhältnis von 1:1 im Übergang zu einer intermediären Schmelze untersucht werden. Die sich aus der Zusammensetzung ergebenden NBO/T-Verhältnisse der Albit-Diopsidgläser sind 0,75 bei Ab₅₀Di₅₀, 0,53 bei Ab₆₀Di₄₀, 0,34 bei Ab₇₅Di₂₅ und 0,17 bei Ab₉₀Di₁₀.

Die CO₂-freien Albit-Diopsidgläser wurden spektroskopisch untersucht. In Abbildung 45 sind die Raman-Spektren der synthetisierten Gläser gezeigt. Um die Raman-Spektren innerhalb der Glasserie direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die Spektren normiert, so dass die integrierte Fläche im Wellenzahlenbereich zwischen 200 und 1300 cm⁻¹ bei allen Albit-Diopsidgläsern gleich ist.

Die Raman-Spektren aller Albit-Diopsidgläser zeigen zwei deutlich voneinander abzugrenzende Bereiche. Ein Abschnitt mit niedrigen Wellenzahlen befindet sich zwischen 200 und 750 cm⁻¹ mit einem Maximum bei 485 cm⁻¹. Ein weiterer Bandenabschnitt mit höheren Wellenzahlen befindet sich zwischen 850 und 1250 cm⁻¹ und gruppiert sich um ein Maximum von 1050 bis 1080 cm⁻¹ (Abbildung 45). Separiert werden beide Abschnitte durch eine Bande geringer Intensität mit einem Zentrum um 800 cm⁻¹.

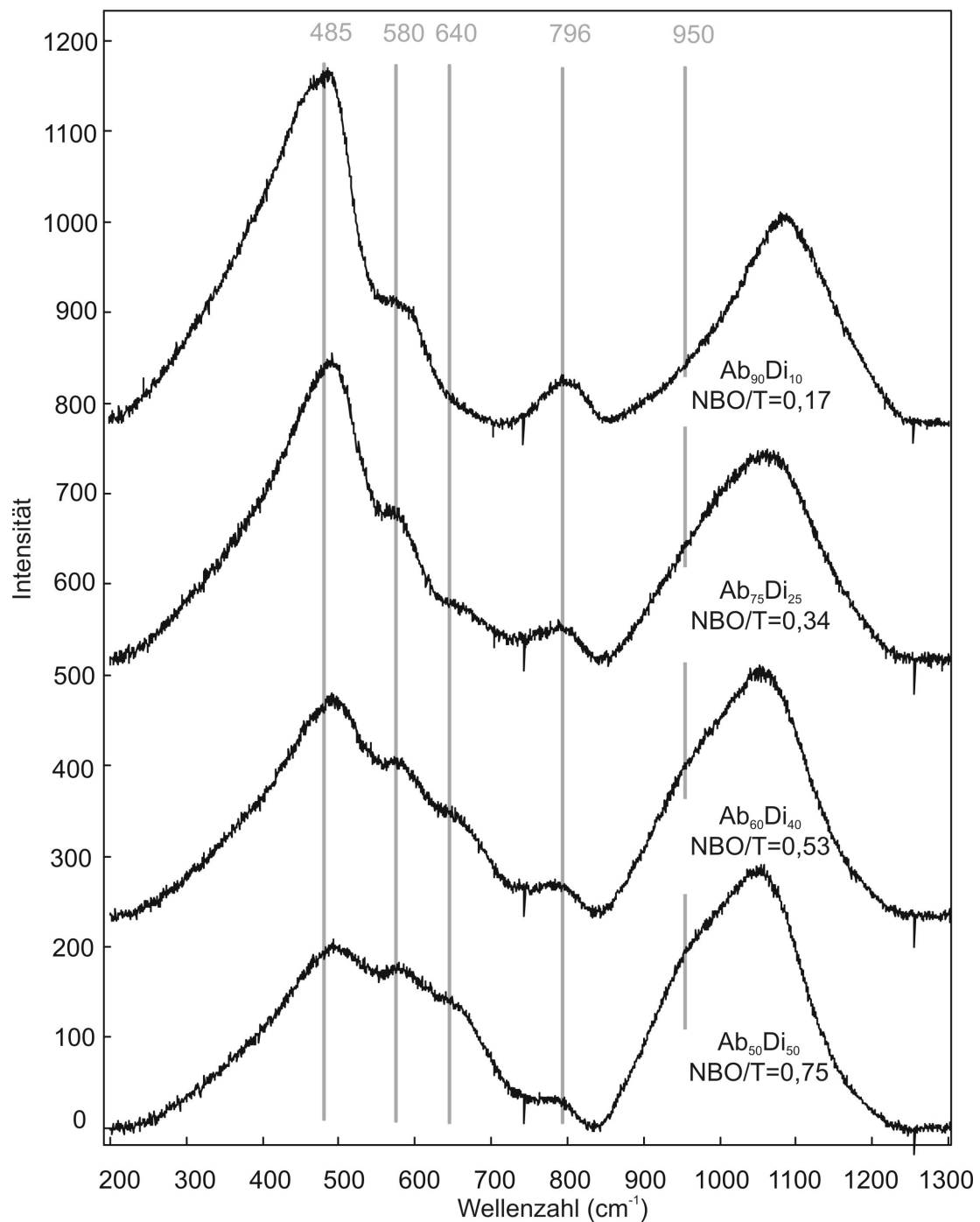


Abbildung 45: Raman-Spektren CO₂-freier Albit-Diopsidegläser mit NBO/T-Verhältnissen zwischen 0,75 und 0,17.

Während aufgrund der Intensität der Bereich mit hohen Wellenzahlen im diopsidreichen Glas dominiert, überwiegt der Bereich mit niedrigen Wellenzahlen in der eher albitreichen Schmelzzusammensetzung (Abbildung 45).

Innerhalb des Bereiches mit niedrigen Wellenzahlen lassen sich mehrere Banden auflösen. Die Intensität der Bande bei 485 cm^{-1} nimmt mit abnehmendem NBO/T-Verhältnis systematisch und am deutlichsten zu. Während die Bande bei 580 cm^{-1} unverändert scheint, nimmt die Bande mit einer Wellenzahl um 640 cm^{-1} mit dem NBO/T-Verhältnis ab und ist bei der $\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$ -Schmelzzusammensetzung mit einem NBO/T-Verhältnis von 0,17 nicht mehr aufzulösen (Abbildung 45).

Die Bande bei 796 cm^{-1} , die den Bereich mit niedrigen Wellenzahlen von dem mit höheren Wellenzahlen trennt, nimmt mit steigendem NBO/T-Verhältnis innerhalb der Glasserie ab.

Die Banden im Bereich mit den höheren Wellenzahlen lassen sich demgegenüber nicht eindeutigen Positionen zuordnen. Jedoch ist eine systematische Abschwächung der Intensität bei Wellenzahlen um 950 cm^{-1} mit zunehmender Polymerisation beziehungsweise abnehmendem NBO/T-Verhältnis erkennbar.

Der Bereich mit niedrigen Wellenzahlen wird auf Si-O-Schaukel-schwingungen innerhalb eines dreidimensionalen Silikatnetzwerkes zurückgeführt, die vom Bindungswinkel abhängen. Die Abnahme der Bande um 800 cm^{-1} zeigt direkt eine Unterbrechung der dreidimensionalen Netzwerkstruktur im Glas an (Zotov und Keppler, 1998). Der Bereich mit den höheren Wellenzahlen wird Si-O-Streckschwingungen innerhalb unterschiedlicher so genannter Q^n -Gruppen zugeschrieben. Diese Q^n -Gruppen sind Struktureinheiten, in denen die Tetraeder über Sauerstoffatome an n angrenzende Tetraeder gebunden sind, wobei n zwischen 0 (isolierte Tetraeder) und 4 (Q^4 , vollständig vernetzte Tetraeder) liegen kann. Dieser Si-O-Streckschwingungsbereich im Wellenzahlenbereich zwischen 850 und 1250 cm^{-1} ist damit gut geeignet, um durch eine genaue Betrachtung mögliche strukturelle Einflüsse von CO_2 zu untersuchen (Abbildung 46). Im Folgenden steht deshalb dieser Wellenzahlenbereich im Mittelpunkt der Betrachtung.

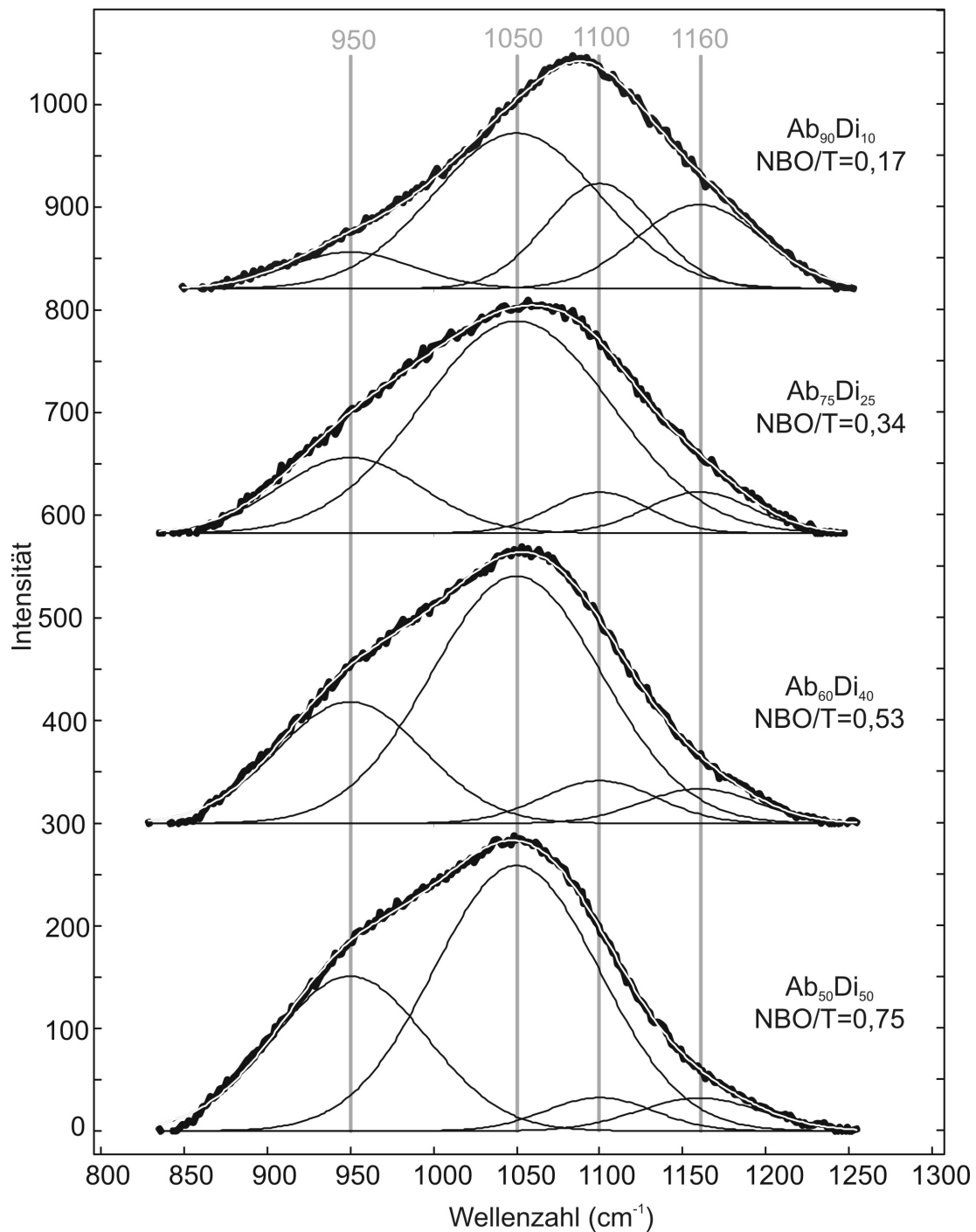


Abbildung 46: Raman-Spektren im Si-O-Streckschwingungsbereich CO_2 -freier Ab-Di-Gläser, aufgelöst mit 4 Gaußfunktionen bei 950, 1050, 1100 und 1160 cm^{-1} . Die generierte Funktion liegt als weiße Linie auf dem gemessenen Spektrum (dick-schwarz) auf.

In aluminiumfreier Schmelzzusammensetzung werden Banden im Si-O-Streckschwingungsbereich von Gläsern verschiedenen Q^n -Gruppen zugeordnet. Eine Bande bei 950 cm^{-1} wird Si-O-Streckschwingungen in Q^2 -

Einheiten zugeschrieben. Die dominierende Bande bei 1100 cm^{-1} wird durch Si-O-Streckschwingungen in Q^3 -Einheiten gebildet (McMillan, 1984). Eine Bande bei 1040 cm^{-1} wird vermutlich durch eine weitere eigenständige zweite Q^3 -Gruppe gebildet. Eine Bande im Bereich hoher Wellenzahlen bei 1140 cm^{-1} wird symmetrischen Si-O-Streckschwingungen in Q^4 -Spezies zugeschrieben (Zotov und Keppler, 1998).

Der Si-O-Streckschwingungsbereich in den Albit-Diopsidgläsern wurde mit vier Gaußfunktionen beschrieben, deren Maxima bei 950 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} fixiert wurden (Abbildung 46).

Über die Integrale der im Spektrum fixierten Gaußfunktionen (normiert gegen die Gesamtfläche) lassen sich Änderungen der Silikatstruktur aufgrund der Schmelzzusammensetzung darstellen. Die festgelegten Bandenpositionen bei 950 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} ergaben die bestmögliche Auflösung der Spektren. Obwohl die gewählten Bandenpositionen nicht dazu geeignet sind, die Q_n -Gruppenanteile in den Al-haltigen Albit-Diopsidgläsern direkt ablesen zu können, ist es doch möglich strukturelle Änderungen tendenziell sichtbar zu machen. In Abbildung 47 sind die auf die Gesamtfläche normierten Integrale der festgelegten Bandenpositionen bei 950 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} im Si-O-Streckschwingungsbereich von Albit-Diopsidgläsern als Funktion des NBO/T-Verhältnisses dargestellt. Jedes bestimmte Integral wurde gegen die Gesamtfläche dividiert und auf diese Weise normiert (Integral (normiert)). Deutlich ist eine lineare Intensitätszunahme der Bande bei 950 cm^{-1} (Q^2) mit steigendem NBO/T-Verhältnis erkennbar (Abbildung 47). In den Gläsern mit einem NBO/T-Verhältnis von 0,34 ($\text{Ab}_{75}\text{Di}_{25}$) bis 0,75 ($\text{Ab}_{50}\text{Di}_{50}$) wird diese Zunahme durch die Abnahme der Intensität der übrigen Banden bei 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} ausgeglichen. Im Übergang der Albit-Diopsidgläser mit einem NBO/T-Verhältnis von 0,17 ($\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$) zu 0,34 ($\text{Ab}_{75}\text{Di}_{25}$) kommt es jedoch zu einer signifikanten Zunahme der Bandenintensität bei 1050 cm^{-1} (Q^3) während die Banden bei 1100 cm^{-1} (Q^3) und 1160 cm^{-1} (Q^4) korrespondierend abnehmen (Abbildung 47).

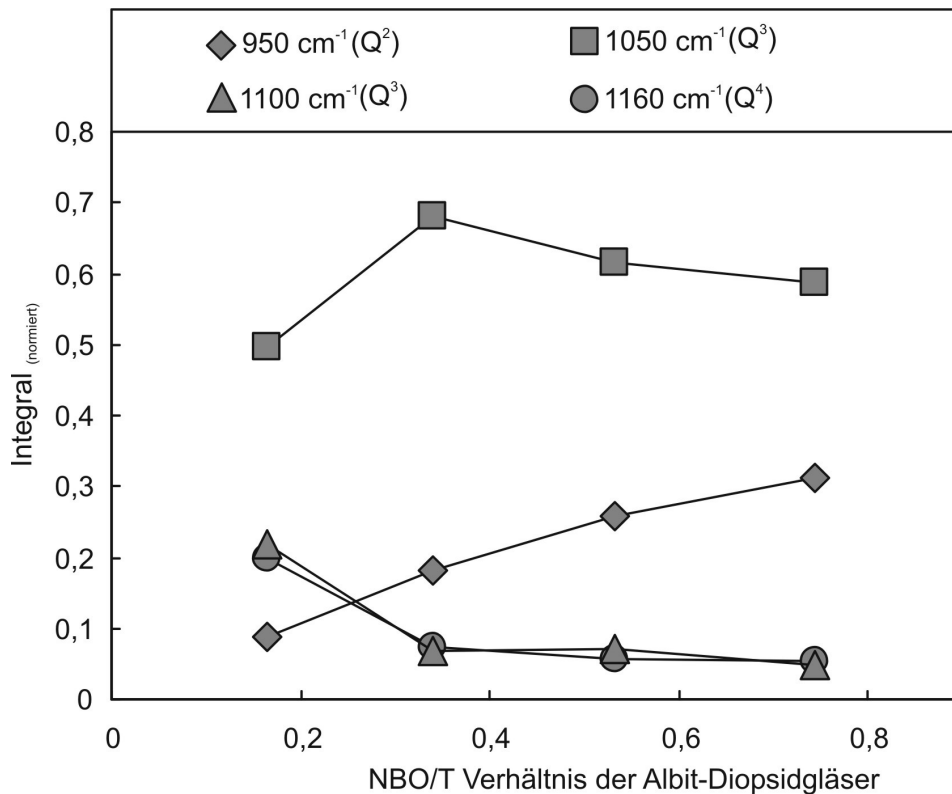


Abbildung 47: Strukturgruppen im Si-O-Streckschwingungsbereich von Albit-Diopsidegläsern als Funktion ihres NBO/T-Verhältnisses.

Die Änderungen in Abbildung 47 oben sind auf den Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Silikatstruktur zurückzuführen.

Im Gegensatz zum Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Silikatstruktur der Gläser sollte der Effekt durch die Präsenz weniger Gewichtsprozent CO_2 vergleichsweise gering sein. Auch ist die Erkennung möglicher Änderungen der Silikatstruktur durch die Präsenz von CO_2 dadurch erschwert, dass sich die Karbonatbande bei etwa 1083 cm^{-1} direkt im Si-O-Streckschwingungsbereich der Gläser befindet. Der Einfluss von CO_2 auf Q^3 -Einheiten mit ihrer Bande bei 1100 cm^{-1} lässt sich vermutlich überhaupt nicht feststellen. Dies ist in Abbildung 48 illustriert. Bei einem Vergleich von CO_2 -freiem mit CO_2 -haltigen Albit-Diopsideglas und einer Auflösung der Spektren mit Gaußfunktionen zeigt sich, dass die Intensität der Bande bei 1100 cm^{-1} in CO_2 -haltigem Albit-Diopsideglas deutlich größer ist, als in dem gleichen CO_2 -freien Glas. Dieser Effekt kommt vermutlich nur durch die Überlagerung der Karbonatbande mit der Bande bei 1100 cm^{-1} zustande.

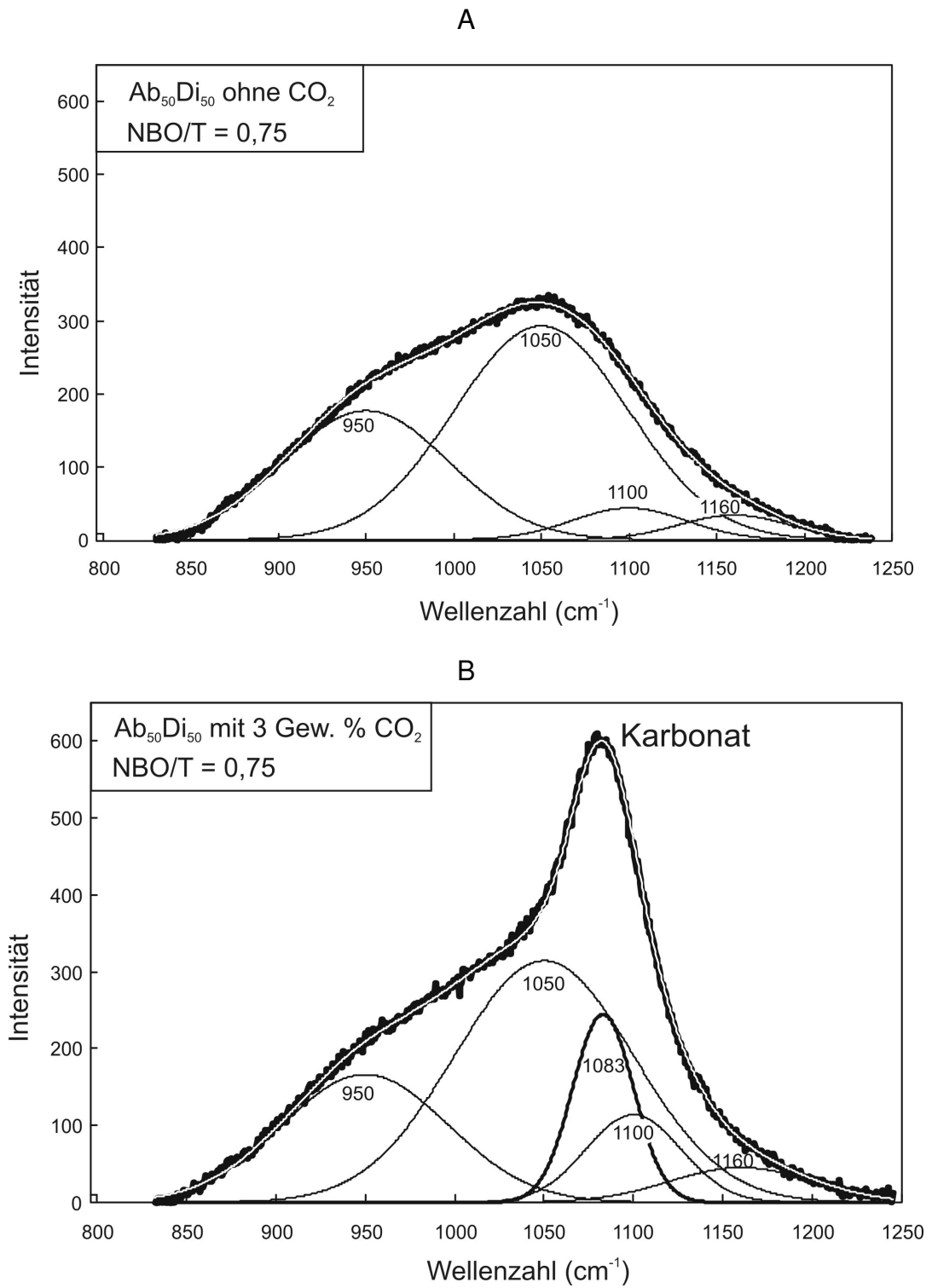


Abbildung 48: Si-O-Streckschwingungsbereich im CO₂-freien (A) und in Albit-Diopsidglas mit 3 Gew. % CO₂ (B) mit aufgelösten Gaußfunktionen.

In Abbildung 49 sind Raman-Spektren der CO₂-haltigen Albit-Diopsidgläser dargestellt. Hier sind die Raman-Spektren der CO₂-haltigen Albit-Diopsidgläser in 4 Serien nach ihrem NBO/T-Verhältnis geordnet. Die Kurven sind in beliebigen Einheiten so angeordnet, dass der Polymerisationsgrad von unten nach oben von einer Serie zur nächsten zunimmt. Zusätzlich nimmt der CO₂-Gehalt innerhalb jeder Serie von Raman-Spektren in den Gläsern von unten nach oben hin zu. Für einen direkten Vergleich beginnt jede Serie mit einem CO₂-freiem Glas an der Basis. In der Abbildung sind die Positionen von Karbonat und molekularem CO₂ zusätzlich markiert.

Es zeigen sich systematische Änderungen, die vermutlich auf die Zuladung von CO₂ und der Lösung von Karbonatgruppen im Glas zurückzuführen sind (Abbildung 49). Die deutliche Erhöhung der Bandenintensität bei 1083 cm⁻¹ ist auf das in den Gläsern gelöste Karbonat zurückzuführen. In den polymerisierteren Gläsern erscheint eine neue Bande mit geringer Intensität bei einer Wellenzahl von 1382 cm⁻¹, die durch molekulares CO₂ im Glas entsteht.

Änderungen der Glasstruktur durch die Lösung von CO₂ in den Schmelzzusammensetzungen zeigen sich in dem Bereich mit niedrigen Wellenzahlen durch eine leichte Erhöhung der Intensität der Bande bei 485 cm⁻¹ (Abbildung 49).

Jedoch ist im Si-O-Streckschwingungsbereich der Gläser bis auf die Intensitätserhöhung der Karbonatbande zunächst keine Änderung durch die Präsenz von CO₂ erkennbar. In den Albit-Diopsidgläsern mit NBO/T-Verhältnissen zwischen 0,75 (Ab₅₀Di₅₀) und 0,34 (Ab₇₅Di₂₅) hat CO₂ vermutlich kaum oder nur einen geringen Einfluss auf die Qⁿ-Gruppenverteilung in den Gläsern. Dies wird umso deutlicher, wenn die Spektren von CO₂-freiem Albit-Diopsidglas und dem gleichen CO₂-haltigen Glas direkt übereinander gelegt werden.

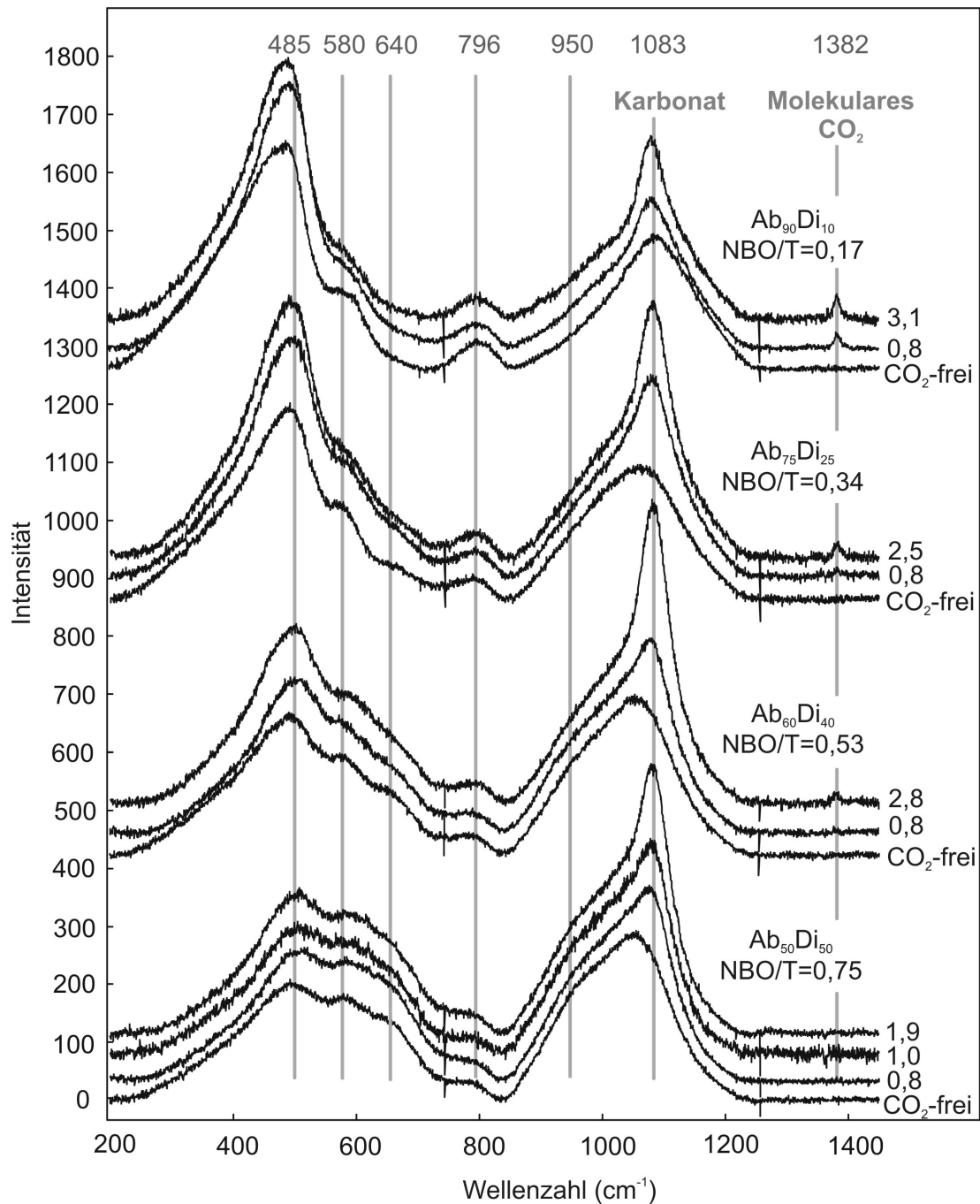


Abbildung 49: Raman-Spektren CO_2 -haltiger Albit-Diopsidegläser mit markierten Positionen von Karbonat und molekularem CO_2 . Alle CO_2 -haltigen Gläser wurden in der Piston-Zylinder-Apparatur bei 20 kbar und 1600 °C synthetisiert. Rechts an den Spektren sind die CO_2 -Einwaagen in Gew. % CO_2 angegeben.

Abgesehen von der zusätzlichen Karbonatbande lässt sich der Si-O-Streckschwingungsbereich der $\text{Ab}_{50}\text{Di}_{50}$ -Gläser deckungsgleich übereinander legen (Abbildung 50). Dies ist auch für die $\text{Ab}_{60}\text{Di}_{40}$ - und $\text{Ab}_{75}\text{Di}_{25}$ -Glaszusammensetzung der Fall.

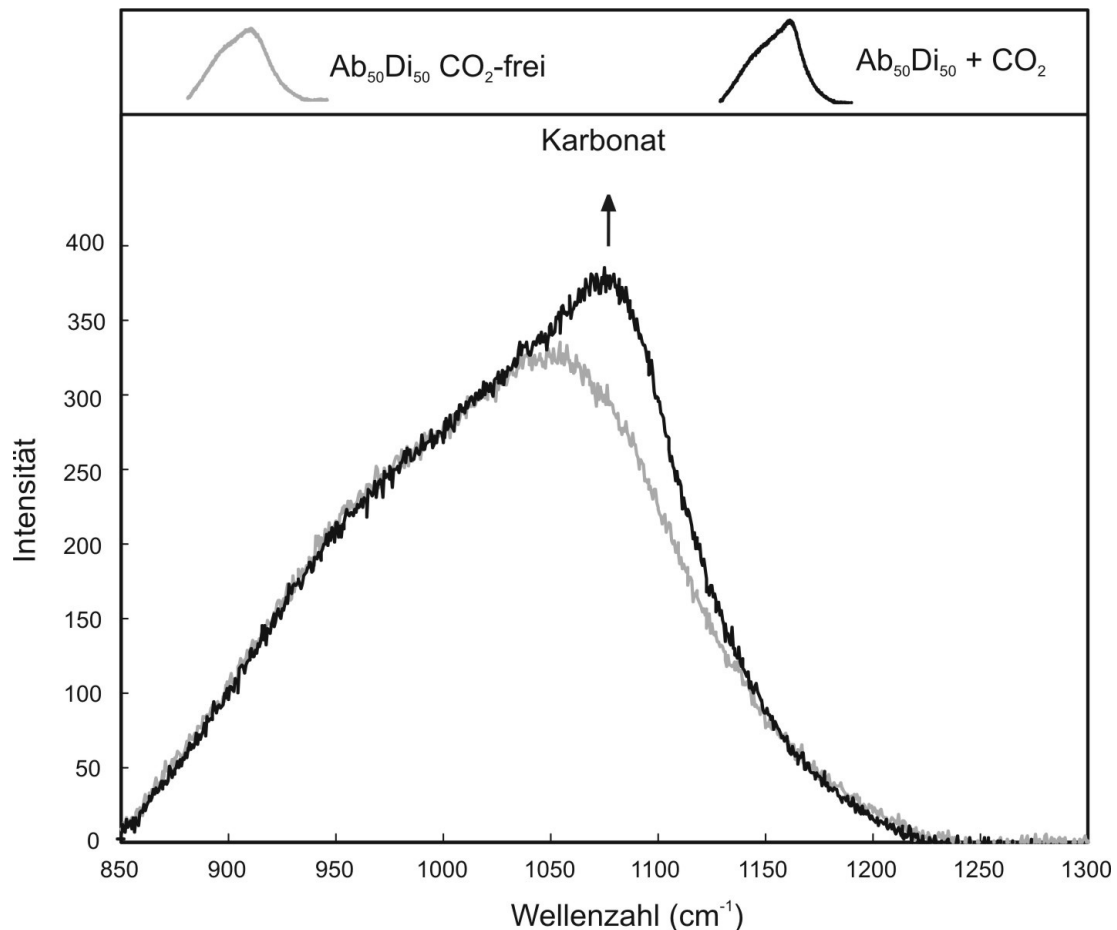


Abbildung 50: Raman-Spektren des Si-O-Streckschwingungsbereiches von CO₂-freiem Ab₅₀Di₅₀ Glas (grau) und von Ab₅₀Di₅₀-Glas mit 0,8 Gew. % CO₂ (schwarz).

Jedoch lassen sich die Spektren von CO₂-freiem und CO₂-haltigem Glas in dem polymerisiertesten Endglied der Glasserie mit Ab₉₀Di₁₀-Glaszusammensetzung nicht deckungsgleich übereinander legen (Abbildung 51). Wenn angenommen wird, dass der Bereich mit niedrigen Wellenzahlen innerhalb des betrachteten Si-O-Streckschwingungsbereiches durch depolymerisierte Struktureinheiten und der Bereich mit den höheren Wellenzahlen durch polymerisierte Struktureinheiten dominiert wird, dann zeigt dies, dass CO₂ im Glas dieser Schmelzzusammensetzung auch mit der geringen Konzentration von 0,8 Gew. % CO₂ das Silikatnetzwerk depolymerisiert.

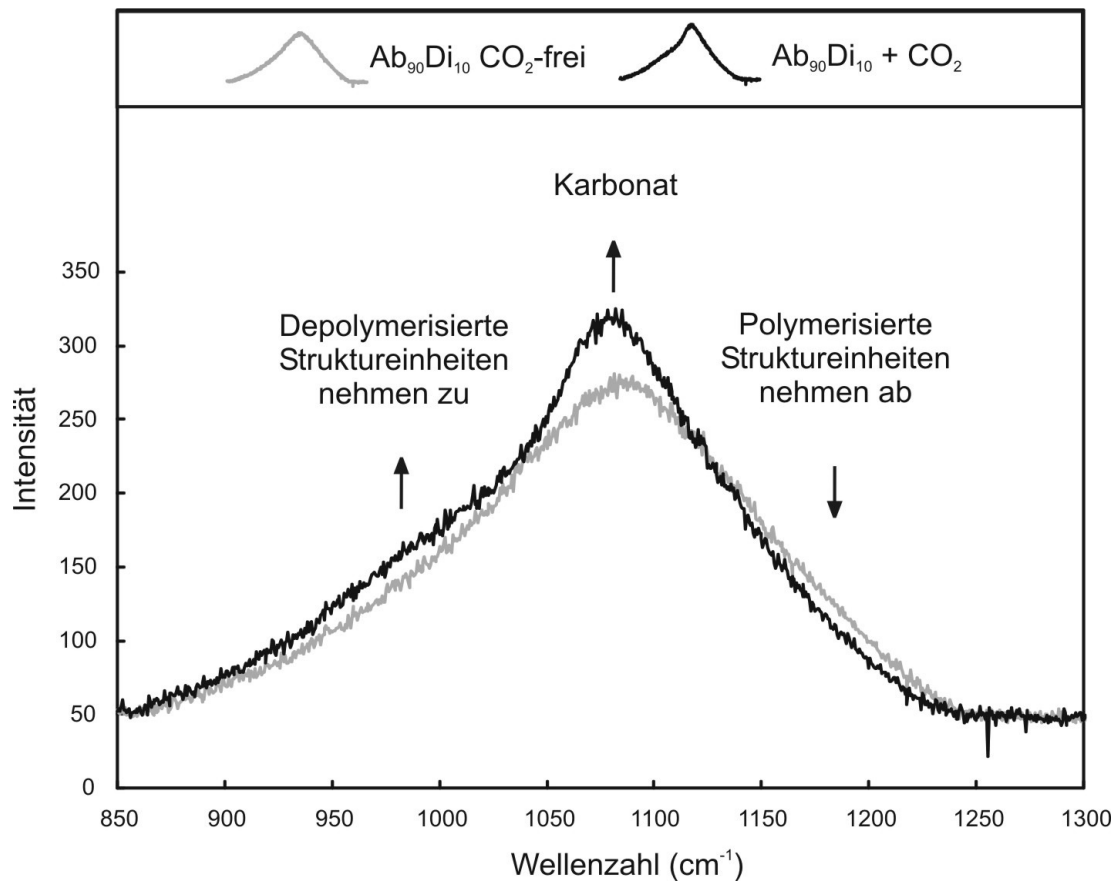


Abbildung 51: Raman-Spektren des Si-O-Streckschwingungsbereiches von CO₂ freiem Ab₉₀Di₁₀-Glas (grau) und von Ab₉₀Di₁₀-Glas mit 0,8 Gew. % CO₂ (schwarz).

Polymerisierte Struktureinheiten nehmen ab, während gleichzeitig mehr depolymerisierte Strukturgruppen im Glas stabilisiert werden (Abbildung 51).

In Abbildung 52 sind die IR-Spektren von CO₂-haltigen Albit-Diopsidgläsern gezeigt. Die leichten Oszillationen in den Spektren beruhen auf Interferenz mit Teilstrahlen, die an den polierten, parallelen Oberflächen der Probe reflektiert werden. Zum direkten Vergleich ist ein CO₂-freies Glas an der Basis dargestellt. Wie in basaltischen Gläsern liegt CO₂ in diopsidreicher Glaszusammensetzung (Ab₅₀Di₅₀) ausschließlich in Form von Karbonat vor. Mit steigendem Polymerisationsgrad und Albitanteil des Glases nimmt die Spezieskonzentration von molekularem CO₂ in den Gläsern systematisch zu.

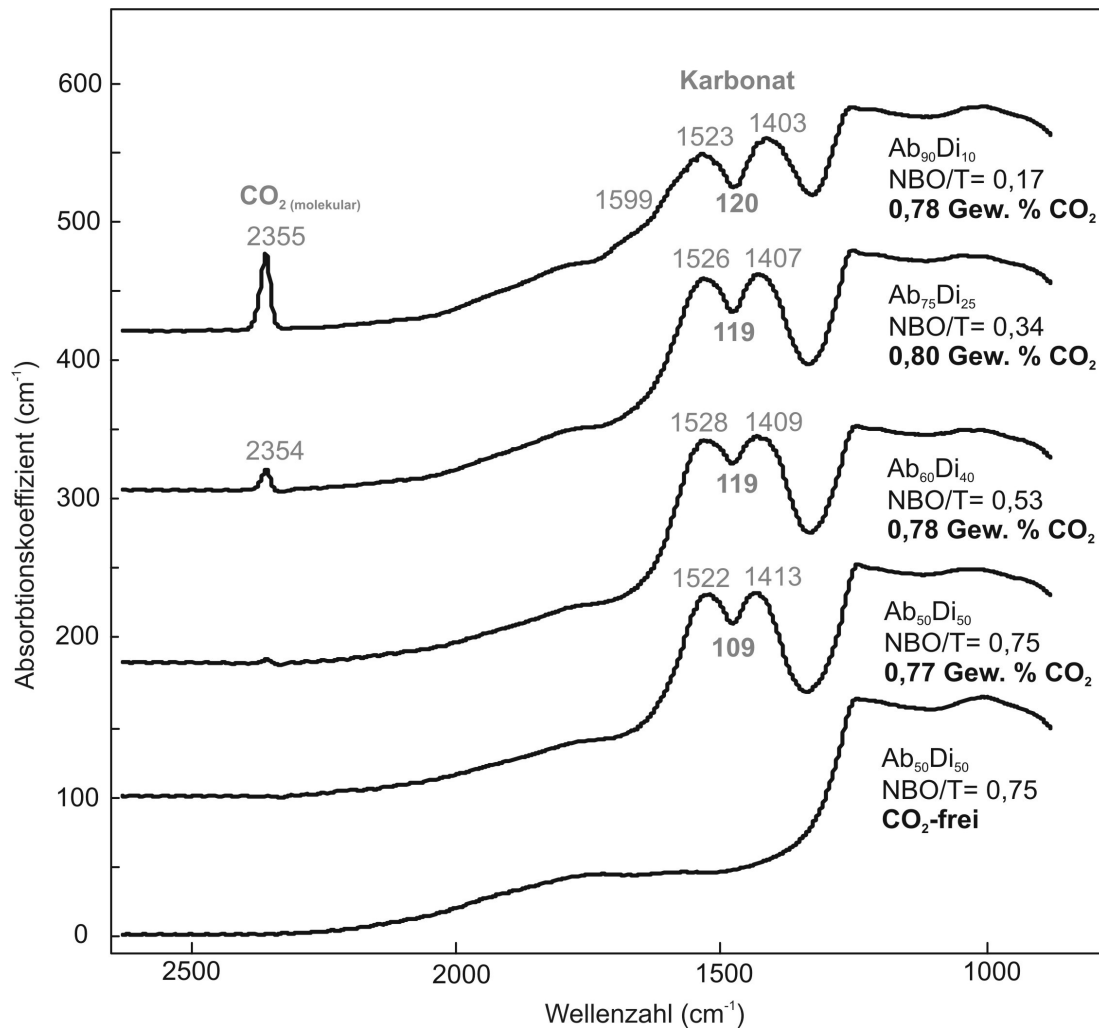


Abbildung 52: IR-Spektren CO_2 -haltiger Albit-Diopsidgläser; zum Vergleich ist unten ein CO_2 -freies Glas dargestellt.

Es ist deutlich die Aufspaltung der Karbonatbande zu sehen. Diese entsteht durch eine Aufhebung der Entartung der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Karbonations durch eine verringerte Molekülsymmetrie. Dies führt dazu, dass sich die Sauerstoffatome durch ihre unterschiedliche Umgebung immer stärker voneinander unterscheiden. Die damit entstehenden zwei separaten asymmetrischen Streckschwingungen ν_{3a} und ν_{3b} liegen dann bei zwei unterschiedlichen Wellenzahlen (Blank und Brooker, 1994). Es wird dabei generell angenommen, dass die Wellenzahldifferenz zwischen den beiden asymmetrischen Streckschwingungen ($\Delta\nu_3$) mit dem Verzerrungsgrad der Karbonatgruppe zunimmt, die durch ihre unmittelbare Umgebung verursacht wird und abhängig von der Glaszusammensetzung ist. Tatsächlich nimmt $\Delta\nu_3$ in den Albit-Diopsidgläsern mit dem

Polymerisationsgrad von 109 auf 120 cm^{-1} zu (Abbildung 52), was eine Zunahme der Verzerrung der Karbonatgruppen belegt.

Jedoch zeigt sich, dass $\Delta\nu_3$ in den Albit-Diopsidgläsern nicht gleichmäßig mit dem NBO/T-Verhältnis der Schmelzzusammensetzung zunimmt. Vielmehr scheint schnell ein $\Delta\nu_3$ -Maximum erreicht. Während $\Delta\nu_3$ in $\text{Ab}_{50}\text{Di}_{50}$ Schmelzzusammensetzung 109 cm^{-1} beträgt, ist $\Delta\nu_3$ in $\text{Ab}_{60}\text{Di}_{40}$ bereits 119 cm^{-1} und ändert sich ab hier bis zur $\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$ Schmelzzusammensetzung mit 120 cm^{-1} nur noch unbedeutend.

In den Gläsern mit $\text{Ab}_{50}\text{Di}_{50}$ bis $\text{Ab}_{75}\text{Di}_{25}$ -Schmelzzusammensetzung verursachen die Karbonatgruppen im Glas eindeutig nur zwei Banden. Im Gegensatz dazu kommt in der albitreichsten Schmelzzusammensetzung $\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$ eine charakteristische dritte Bande innerhalb des Absorptionsbereiches von Karbonat bei 1600 cm^{-1} hinzu. Dies könnte bedeuten, dass die beobachtete Änderung der Q^n -Gruppen in $\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$ -Glas an die Bildung und das Auftreten einer neuen und stark verzerrten Karbonatgruppe gekoppelt ist. Für die Gläser mit $\text{Ab}_{90}\text{Di}_{10}$ -Zusammensetzung lässt sich demnach der Einfluss des CO_2 auf die Silikatmatrix sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum erkennen. Möglicherweise kommt es hier zu einer Depolymerisation des Glases unter Bildung stark verzerrter Karbonatgruppen.

3.2.2. CO_2 -Speziation in abgeschreckten Alkalisilikatgläsern

Im Folgenden wird die CO_2 -Speziation in abgeschreckten Alkalisilikatgläsern untersucht. Alkalisilikatglas wurde aufgrund seiner niedrigen Schmelzpunktemperatur von 700 °C bei 1 bar ausgewählt. Diese niedrige Schmelztemperatur eröffnet die Möglichkeit, Gläser auch noch bei sehr hohem Druck von über 100 kbar zu synthetisieren, ohne dass es zu einer Kristallisation kommt. Damit kann untersucht werden, ob der Druck auf die CO_2 -Speziation in den Gläsern einen Einfluss hat. In Tabelle 5 sind die Daten zu den in den Multi-Anvil-Apparaturen synthetisierten Gläsern zusammengefasst. Die als Ausgangsmaterial verwendeten CO_2 -haltigen Alkalisilikatgläser (Tabelle 5, Spalte 2) wurden in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiert, dessen Zusammensetzung Tabelle 4 zu entnehmen ist.

Tabelle 5: Übersicht über die Synthesebedingungen der CO₂-haltigen Alkalisilikatgläser. ^V: Synthese in 500 t Presse, ^{V5}: Synthese in 5000 t Presse.

Experiment	Glas/ CO ₂ -Gehalt Gew. %	p in kbar ±3 kbar	T in °C ± 50 °C	Glasfarbe	Kapsel
MAE09	PZ65/0,22	50 ^V	1900	gelblich	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE10	PZ65/0,22	70 ^V	1900	farblos	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE15	PZ68/0,23	105 ^{V5}	2000	gelblich	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE16	PZ68/0,23	110 ^{V5}	2000	farblos	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE17	PZ68/0,23	115 ^{V5}	2050	rötlich	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE18	PZ68/0,23	120 ^{V5}	2100	farblos	Pt ₉₀ Rh ₁₀
MAE21	PZ71/1,18	100 ^{V5}	2000	bräunlich	Graphit
MAE24	PZ68/0,23	100 ^{V5}	2000	bräunlich	Graphit

Das CO₂-freie Alkalisilikatglas wird aufgrund seiner Zusammensetzung und dem resultierenden NBO/T-Verhältnis von 1 durch Strukturgruppen dominiert, die jeweils drei Brückenbildende (BO) und ein Nichtbrückenbildendes Sauerstoffatom (NBO) pro Tetraeder besitzen (Q³). Dies wird im Raman-Spektrum des Alkalisilikatglases in Abbildung 53 deutlich. Hier dominiert die Bande bei 1102 cm⁻¹, die auf symmetrische Streckschwingungen von Si-O-Bindungen in Q³-Gruppen zurückgeführt wird. Die Bande bei 940 cm⁻¹ entsteht durch symmetrische Streckschwingungen von Si-O-Bindungen in Q²-Gruppen, die jeweils 2 BO und 2 NBO pro Tetraeder besitzen (Farber und Williams, 1996). Die schwache Bande bei 766 cm⁻¹ wird als Ergebnis von Si-Bewegungen innerhalb des Sauerstoffgerüsts angesehen (Galeener und Geissberger, 1983).

Der Wellenzahlbereich zwischen 400 und 700 cm⁻¹ im Spektrum des Alkalisilikatglases entsteht durch Biegeschwingungen von Si-O-Bindungen im Silikatgerüst (Farber und Williams, 1996).

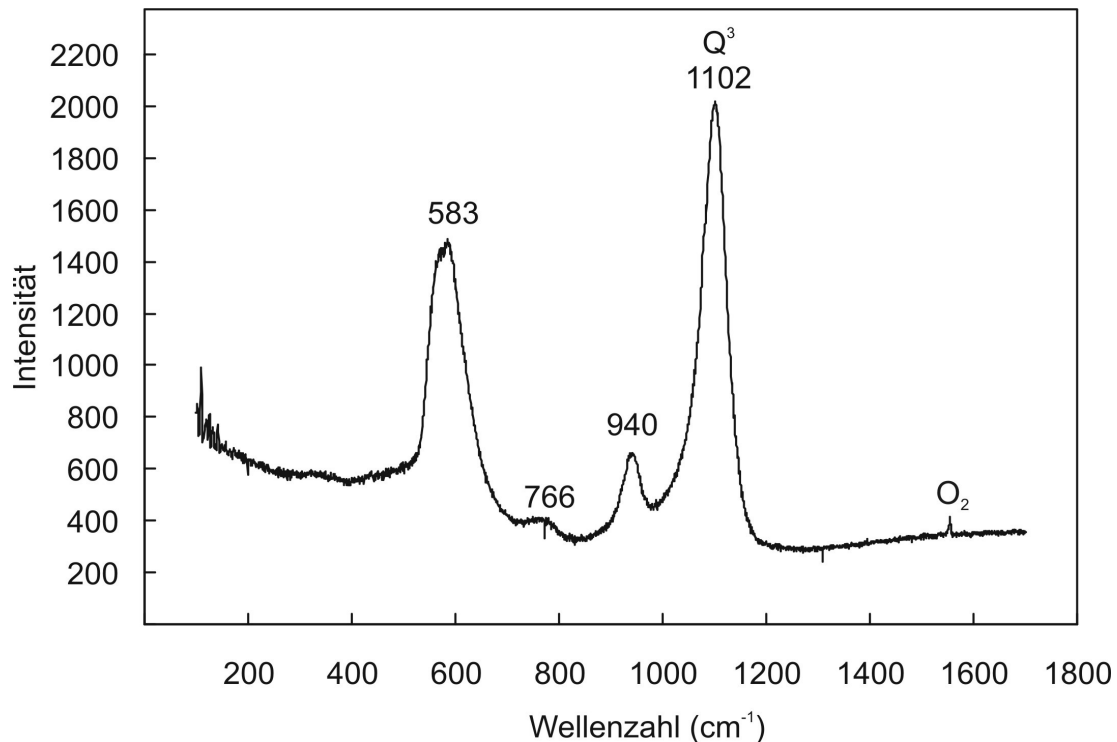


Abbildung 53: Raman-Spektrum von CO_2 -freiem Alkalisilikatglas mit über Gaußfunktionen bestimmten Bandenpositionen in cm^{-1} . Das Glas wurde bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar synthetisiert.

Die dominierende Bande um 583 cm^{-1} entsteht vermutlich durch Si-O-Si-Biegebewegungen in Q^3 -Gruppen wobei eine schwache Schulter auf der Bandenseite mit niedrigerer Wellenzahl auf Biegeschwingungen in Q^4 -Gruppen zurückgeführt wird (Farber und Williams, 1996). Die Bande geringer Intensität bei 330 cm^{-1} entsteht vermutlich durch Si-O-Si-Biegeschwingungen in Q^4 -Gruppen (McMillan et al., 1992).

Im Alkalisilikatglas wird CO_2 aufgrund seines NBO/T-Verhältnisses von 1 ausschließlich in Form von Karbonat gelöst. In der Abbildung 54 ist das IR-Spektrum eines CO_2 -haltigen Alkalisilikatglases im Vergleich zu einem CO_2 -freien Alkalisilikatglas gezeigt. Das CO_2 -haltige Alkalisilikatglas wurde in einer Piston-Zylinder-Apparatur bei 20 kbar und $1500\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert. Die Karbonatbande ist das charakteristischste Merkmal im IR-Spektrum. Die Karbonatbande ist mit einer Differenz von 45 cm^{-1} nur geringfügig aufgespalten, was auf eine hohe Symmetrie der Karbonatgruppen und auf einen geringen Verzerrungsgrad innerhalb des Glases hindeutet (Blank und Brooker, 1994). Es ist kein molekulares CO_2 erkennbar (Abbildung 54).

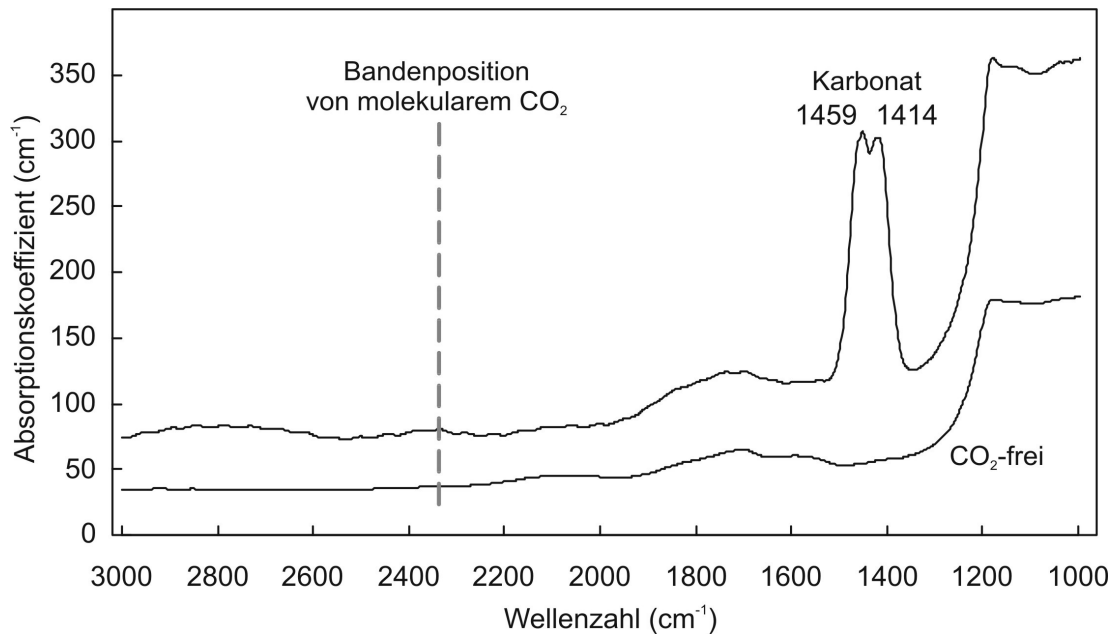


Abbildung 54: IR-Spektren von CO_2 -freiem und CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas mit 0,23 Gew. % CO_2 (PZ68) bei 20 kbar und 1500 °C in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiert.

In Abbildung 55 ist ein Raman-Spektrum von CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas gezeigt. Die Karbonatbande befindet sich bei 1061 cm^{-1} .

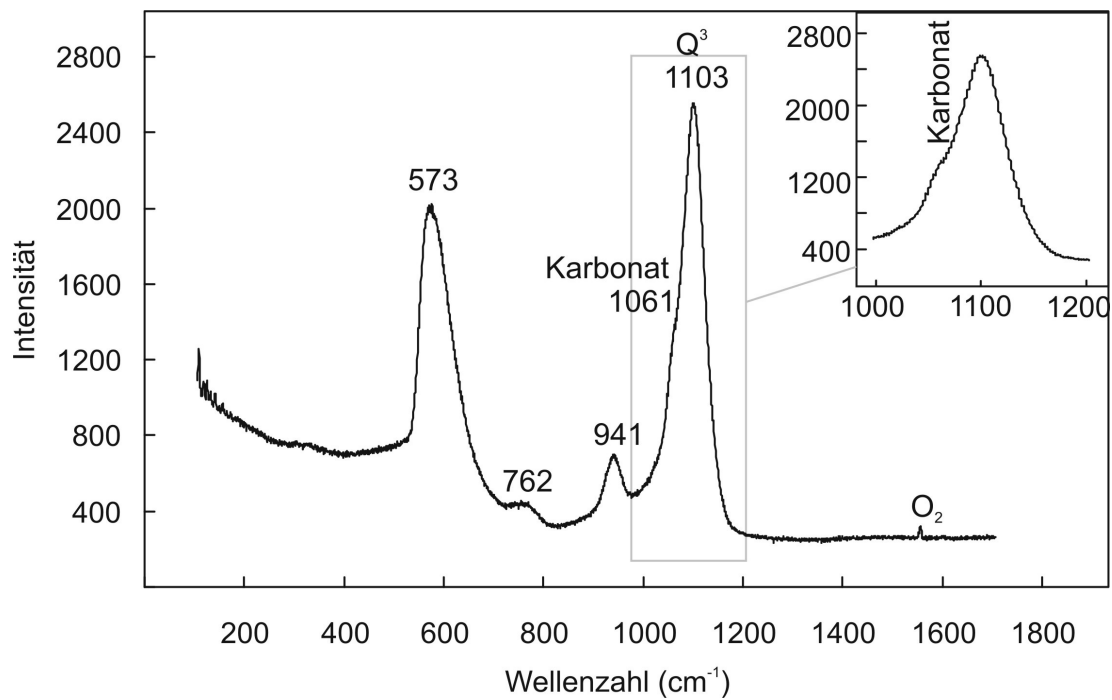


Abbildung 55: Raman-Spektrum von CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas mit 0,22 Gew. % CO_2 (PZ65). Glassynthese bei 20 kbar und 1500 °C.

Die Bandenposition von Karbonat im Raman-Spektrum liegt innerhalb der Bandenpositionen von kristallinem Na_2CO_3 mit 1076 cm^{-1} und K_2CO_3 mit 1053 cm^{-1} (Verweij et al., 1977). Die Karbonatbande ist im Raman-Spektrum aufgrund des niedrigen CO_2 -Gehaltes von 0,2 Gew. % CO_2 nur als schwache Schulter ausgeprägt (Abbildung 55). Für IR-Messungen ist dieser Gehalt jedoch optimal (Abbildung 54).

Wird der CO_2 -Gehalt im Glas erhöht, ist die Karbonatbande auch im Raman-Spektrum deutlich erkennbar. Dies wird in Abbildung 56 gezeigt.

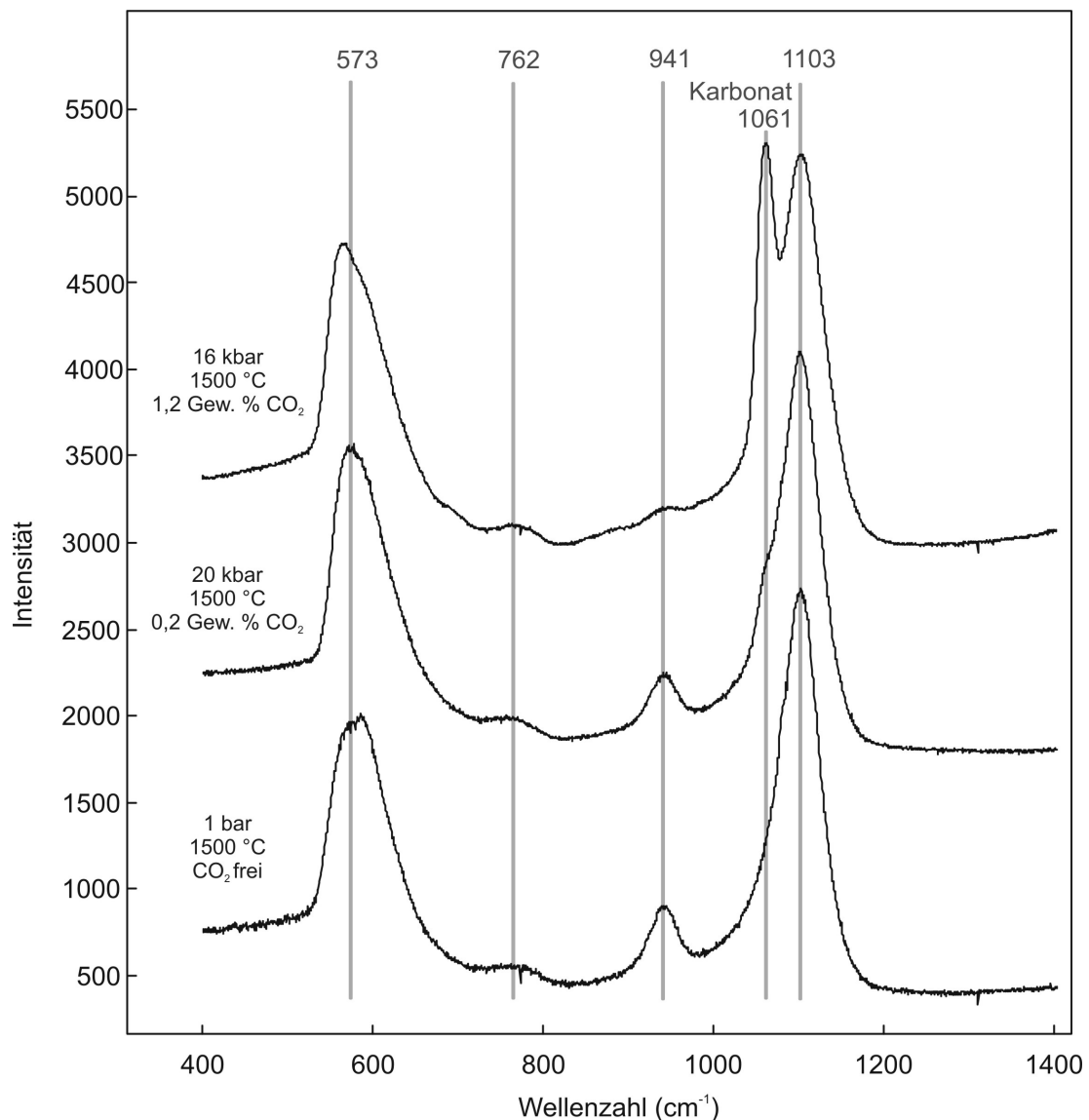


Abbildung 56: Raman-Spektren von Alkalisilikatgläsern mit unterschiedlichen CO_2 -Gehalten. Zum Vergleich ist das CO_2 -freie Basisglas unten dargestellt.

Mit steigendem CO_2 -Gehalt im Alkalisilikatglas nimmt die Intensität der durch symmetrische Streckschwingungen von Si-O-Bindungen in Q^2 -Gruppen hervorgerufenen Bande bei 941 cm^{-1} ab. Durch eine Erhöhung des CO_2 -Gehaltes im Alkalisilikatglas von 1 Gew. % CO_2 nimmt die Intensität der Bande bei 941 cm^{-1} deutlich ab (Abbildung 56). Das Abnehmen dieser durch Q^2 -Gruppen bestimmten Bandenintensität mit steigendem CO_2 -Gehalt im Glas deutet auf eine Polymerisation des Glases hin. Es kann angenommen werden, dass möglicherweise durch die Bildung von Alkalikarbonat dem Silikatnetzwerk weniger Na und K zur Verfügung stehen und es so zu einer stärkeren Vernetzung des Silikatnetzwerkes kommt.

Weiter war der Einfluss des Synthesedruckes auf die CO_2 -Speziation in den Gläsern zu klären. In Abbildung 57 ist das IR-Spektrum von dem bei 20 kbar und $1500\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten CO_2 -haltigen Alkalisilikatglas im Vergleich zu dem IR-Spektrum des in der 5000 t Multi-Anvil-Apparatur bei 120 kbar und $2100\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten CO_2 -haltigen Alkalisilikatglases dargestellt.

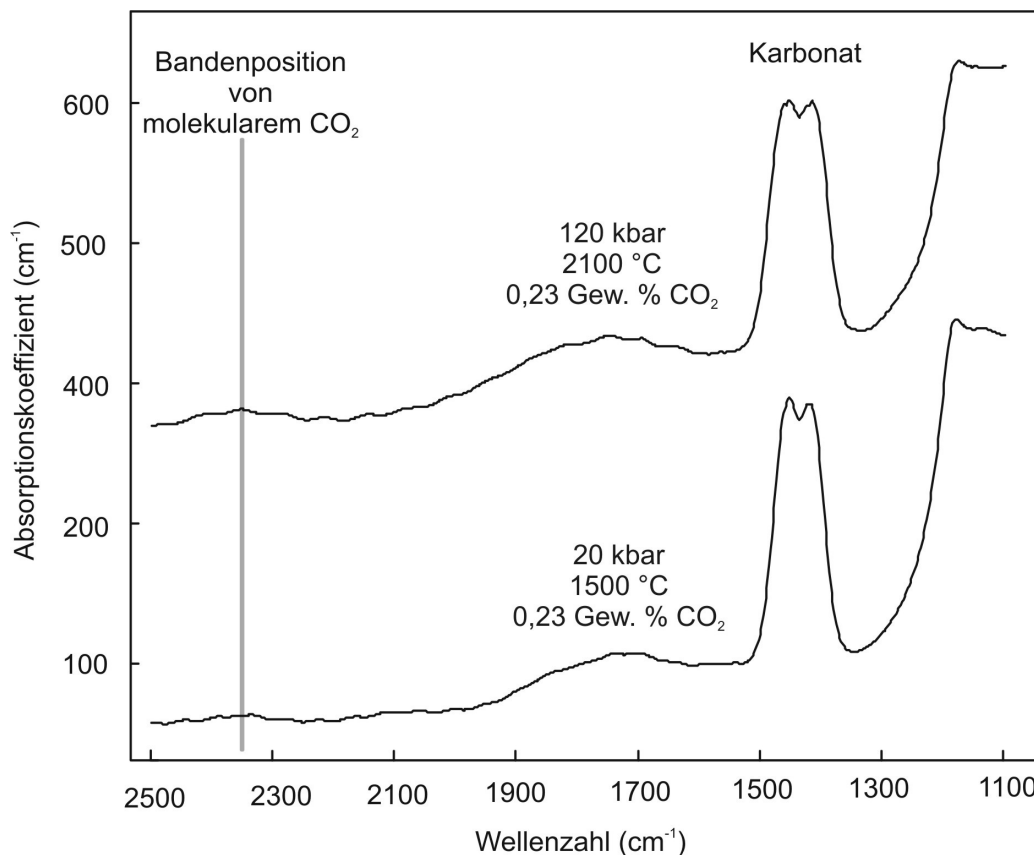


Abbildung 57: IR-Spektren von CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas, das bei 20 kbar (unten) und bei dem maximalen Druck von 120 kbar (oben) synthetisiert wurde. Die Position von molekularem CO_2 ist durch einen grauen Strich markiert.

Es zeigt sich, dass Karbonat im Alkalisilikatglas auch bei einem Synthesedruck von 120 kbar in der gleichen Menge noch vorhanden ist. Es hat sich kein molekulares CO_2 gebildet. Die CO_2 -Speziation hat sich im Alkalisilikatglas nicht geändert. Demnach ist kein Einfluss des Druckes auf die CO_2 -Speziation erkennbar.

Lediglich die Aufspaltung der Karbonatbande vergrößert sich geringfügig von 45 cm^{-1} auf 52 cm^{-1} (Abbildung 58). Die Halbwertsbreite (FWHM) des Karbonatpeaks ist im bei 20 kbar synthetisierten Alkalisilikatglas 87 cm^{-1} , während FWHM im bei 120 kbar synthetisierten Alkalisilikatglas 101 cm^{-1} beträgt.

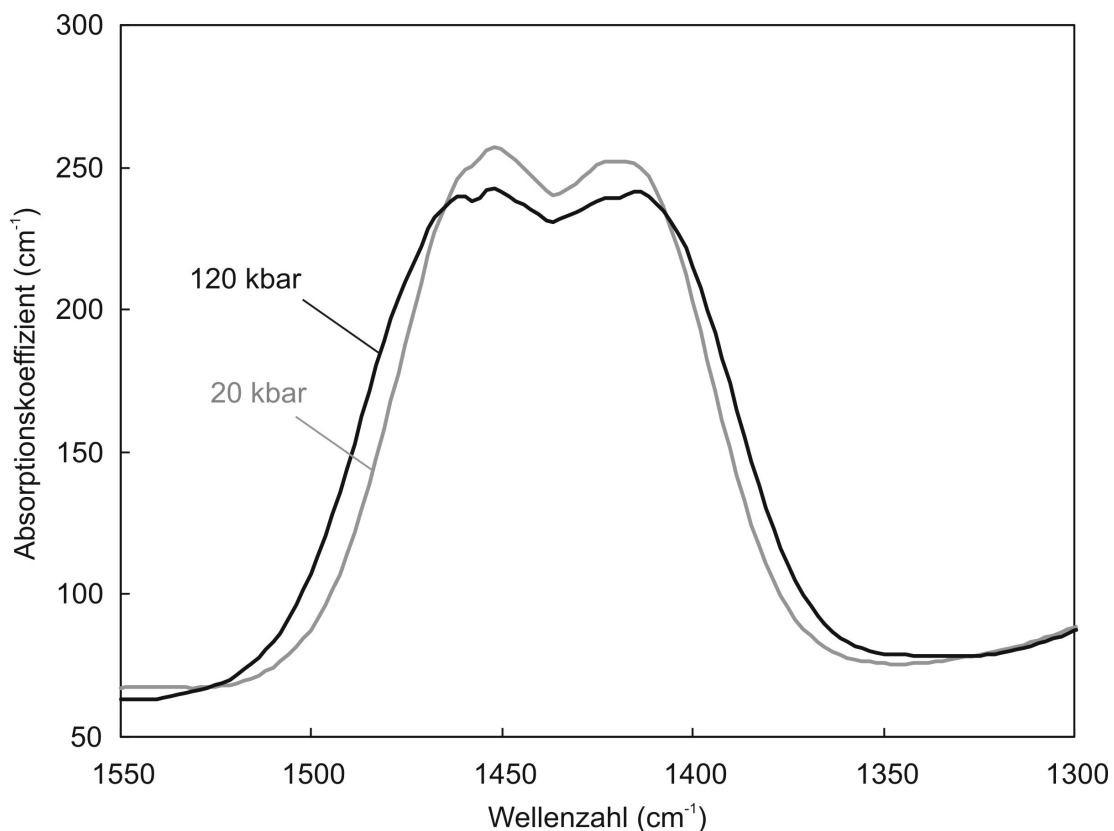


Abbildung 58: Zum direkten Vergleich übereinander gelegte Spektren im Frequenzbereich der Karbonatbande in bei 20 kbar und bei 120 kbar synthetisierten Alkalisilikatglas.

Der Druck ändert demnach nichts an der CO_2 -Speziation im Alkalisilikatglas. Einen Einfluss des Druckes auf die Silikatstruktur sollte jedoch im Raman-Spektrum der Alkalisilikatgläser erkennbar sein. Da sich die Menge an Karbonat mit dem Synthesedruck in den Alkalisilikatgläsern nicht ändert, können die Raman-Spektren so normiert werden, dass das Maximum der

Karbonatbande bei 1061 cm^{-1} bei den Spektren gleich ist. In Abbildung 59 sind drei ausgewählte Raman-Spektren der bei hohem Druck und hoher Temperatur synthetisierten CO_2 -haltigen Alkalisilikatgläser zu sehen.

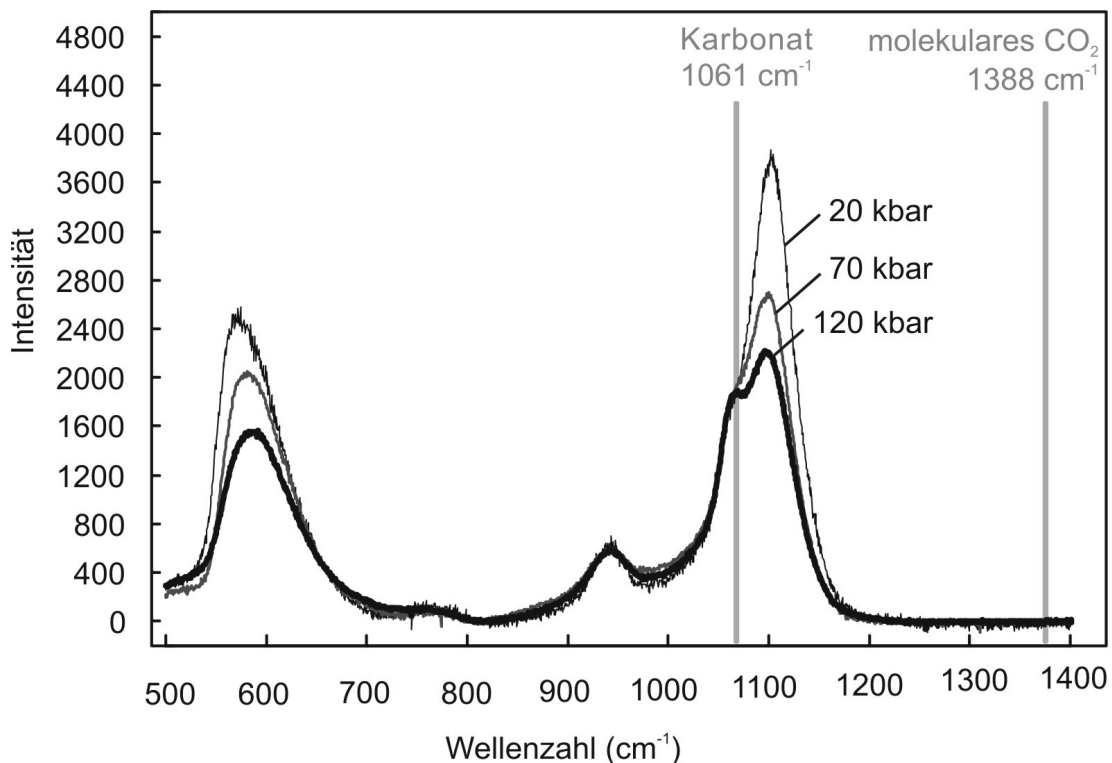


Abbildung 59: Raman-Spektren von drei CO_2 -haltigen Alkalisilikatgläsern (0,2 Gew. % CO_2), die bei unterschiedlichem Druck synthetisiert wurden.

Es zeigen sich in den Raman-Spektren deutliche systematische Änderungen mit steigendem Synthesedruck. Die Intensität der Bande bei 1103 cm^{-1} , die auf symmetrische Streckschwingungen von Si-O-Bindungen in Q^3 -Gruppen zurückgeführt wird, nimmt im Vergleich zur Intensität der Karbonatbande bei 1061 cm^{-1} mit ansteigendem Druck deutlich ab (Abbildung 59). Resultierend mit dieser Abnahme prägt sich die schulterförmige Karbonatbande bei 1061 cm^{-1} immer deutlicher aus und bildet in dem bei 120 kbar synthetisierten Alkalisilikatglas eine eigenständige klar aufzulösende Bande, wodurch zwei deutliche Maxima im Si-O-Streckschwingungsbereich des Glases erkennbar werden. In einer Arbeit Anfang der 90er Jahre wurde im Raman-Spektrum von bei 100 kbar synthetisiertem $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glas ebenfalls zwei Maxima bei 1068 und 1094 cm^{-1} beobachtet und dahingehend interpretiert, dass zwei Typen von Q^3 -Spezies in dem Hochdruckglas in

Erscheinung treten (Xue et al., 1991). Jedoch handelt es sich hierbei vermutlich tatsächlich nur um eine Kontamination des Glases mit Karbonat.

Dies kann leicht durch eine unvollständige Dekarbonatisierung des Ausgangsmaterials passieren. Bei einem Karbonatgehalt von $< 0,2$ Gew. % ist die resultierende Karbonatbande im Glasausgangsmaterial im Raman-Spektrum kaum erkennbar. Erst mit der Intensitätsabnahme der Bande bei 1100 cm^{-1} mit steigendem Druck wird sie im Raman-Spektrum sichtbar.

Die Position der Bande, die durch Q^3 -Gruppen im Alkalisilikatglas entsteht, verschiebt sich zudem von 1103 cm^{-1} in bei 20 kbar synthetisiertem Alkalisilikatglas auf 1094 cm^{-1} in bei 120 kbar synthetisiertem Glas.

Die Intensität der Bande bei 573 cm^{-1} , die vermutlich durch Si-O-Si-Biegebewegungen in Q^3 -Gruppen entsteht (McMillan et al., 1992), nimmt mit zunehmendem Synthesedruck ab und verschiebt sich mit 593 cm^{-1} im 120 kbar Glas als Funktion des Druckes zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 59). Die Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen, wie sie auch bei $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Gläsern beobachtet wurde, lässt sich auf eine leichte Verringerung des Si-O-Si-Winkels innerhalb von Q^3 -Einheiten mit steigendem Druck zurückführen (Xue et al., 1991). Die Abnahme des Winkels und die Wellenzahlverschiebung erfolgt dabei korrespondierend zu der Intensitätsabnahme der Q^3 -Bande bei 1100 cm^{-1} . Die Intensität der Bande bei 941 cm^{-1} , die vermutlich durch Q^2 -Gruppen gebildet wird, bleibt indes unverändert (Abbildung 59).

3.2.3. In-situ Kompression von CO_2 -haltigen Gläsern in einer Diamantstempelzelle

3.2.3.1. Kompression von CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas

CO_2 -haltige Alkalisilikatgläser wurden bei 20 °C in einer DAC bis zu 130 kbar verpresst und dabei IR-Spektren gemessen. Die Details zur Druckbestimmung sind in Kapitel 2.4.5 gezeigt. Bei der Kompression des CO_2 -haltigen Alkalisilikatglases kam es zu keiner Änderung der CO_2 -Speziation im Glas. Nur die Lage der Karbonatbande verschiebt sich im IR-Spektrum linear und reversibel zu höheren Wellenzahlen mit ansteigendem Druck. Dies ist in Abbildung 60 gezeigt.

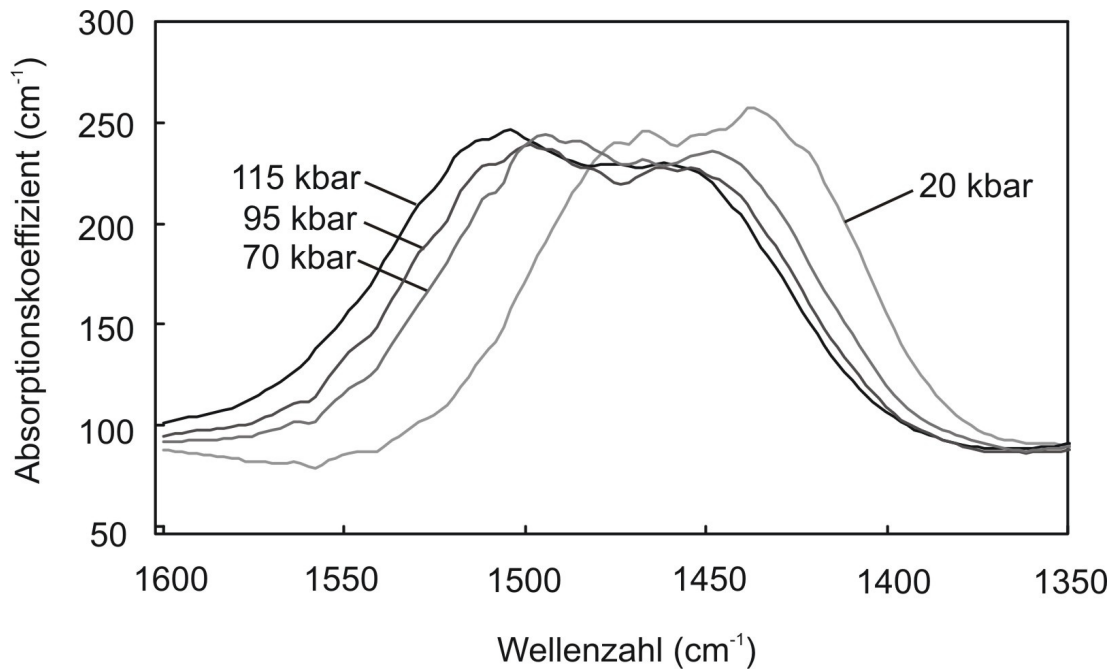


Abbildung 60: IR-Spektren von Alkalisilikatglas unter hohem Druck. Man erkennt die druckinduzierte Verschiebung der Karbonatbande. Der Fehler im Druck liegt bei ± 3 kbar.

Die Verschiebung der Karbonatbande als Funktion des Druckes ist in Abbildung 61 gezeigt. Es wurden die resultierenden Drücke zweier Rubine im Zentrum der Probenkammer verwendet. Rubine am Rand der Probenkammer wurden nicht mit einbezogen, da diese im Vergleich zu den isolierten Rubinen im Zentrum zwischen 10 und 20 kbar höhere Drücke aufwiesen. Dies ist vermutlich auf Punktkräfte im Kontakt zur Metaldichtung zurückzuführen. Die Karbonatbande verschiebt sich im CO_2 -haltigen Alkalisilikatglas in ihrer Position als Funktion des Druckes mit einer Rate von:

$$dv/dp = 0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad (R^2=0,98)$$

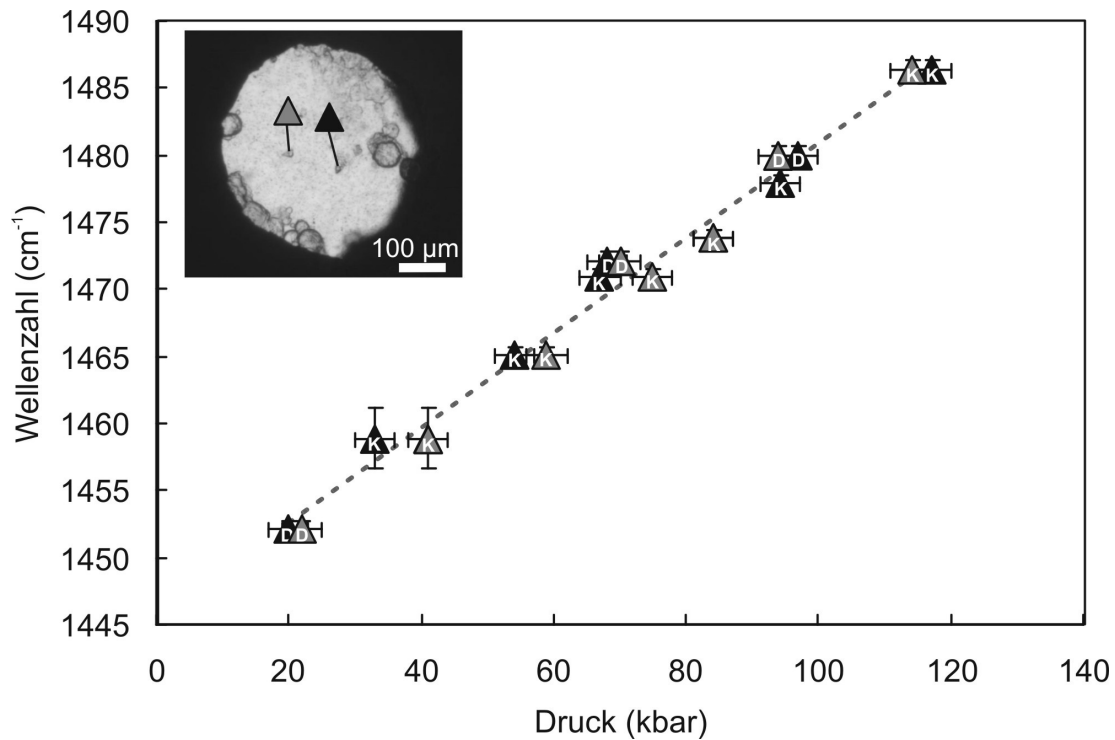


Abbildung 61: Reversible Verschiebung der Karbonatbandenposition in Alkalisilikatglas mit sich änderndem Druck, bestimmt auf der Basis einer Gaußfunktion. Kompression (K), Dekompression (D).

3.2.3.2. Kompression von CO₂-haltigem Dazitglas

Im Unterschied zum CO₂-haltigen Alkalisilikatglas, in dem CO₂ ausschließlich in Form von Karbonat vorkommt, ist in CO₂-haltigem Dazitglas neben Karbonat auch molekulares CO₂ vorhanden.

Bei der Kompression von CO₂-haltigem Dazitglas in der DAC wurde das molekulare CO₂ mit steigendem Druck in Karbonat umgewandelt. Dies ist deutlich im IR-Spektrum erkennbar (Abbildung 62).

Die Intensität der Bande von molekularem CO₂ nimmt mit steigendem Druck systematisch ab, während sich die Bandenintensität auf der Seite der aufgespalteten Karbonatbande mit der höheren Wellenzahl leicht erhöht. Vermutlich wurde das molekulare CO₂ in stark verzerrtes Karbonat umgewandelt, weil der Abstand zwischen molekularem CO₂ und umgebender Glasmatrix mit steigendem Druck reduziert wurde. Auch nach völliger Dekompression verbleibt die CO₂-Speziation im Dazitglas in dem Zustand, in der sie sich bei maximalem Druck eingestellt hat.

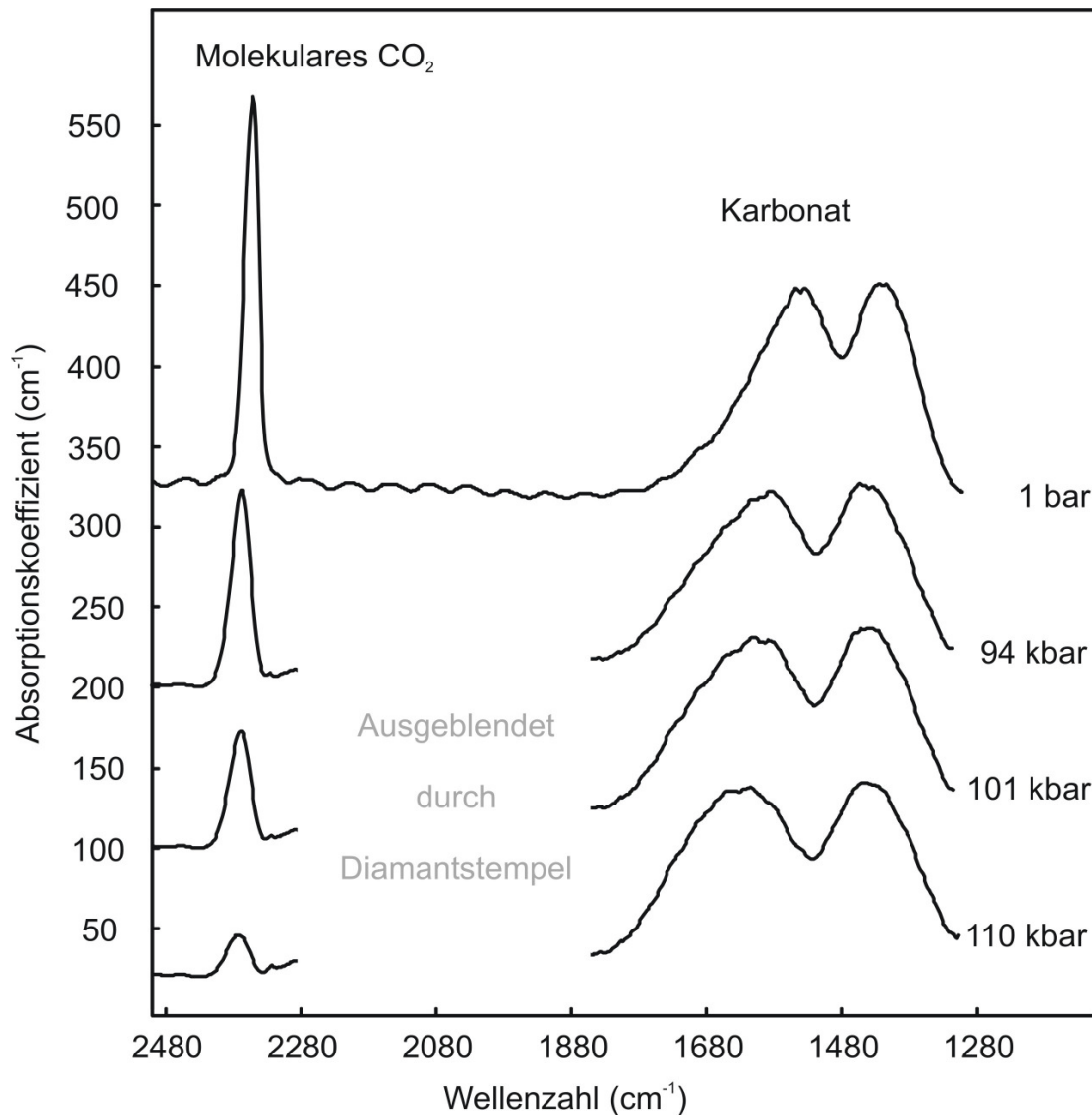


Abbildung 62: IR-Spektren von in der DAC in-situ verpresstem CO₂-haltigen Dazitglas.

Das neu gebildete stark verzerrte und metastabile Karbonat bildet eine neue Bande im Hochfrequenzbereich der bereits vorhandenen aufgespalteten Karbonatbande. Erst nach einem Aufheizen des Glases auf 1000 °C stellte sich das ursprüngliche Gleichgewicht zwischen Karbonat und molekularem CO₂ wieder ein.

Durch den Druck verschiebt sich die Bandenposition von molekularem CO₂ und von Karbonat linear und reversibel als Funktion des Druckes. Mit Hilfe von Gaußfunktionen wurden die jeweiligen Positionen bestimmt, um die Verschiebungsraten zu ermitteln. Zur Positionsbestimmung der Karbonatbanden wurden hier drei Gaußfunktionen verwendet, um die Veränderungen auf der Hochfrequenzseite der Karbonatbande mit zu

berücksichtigen (Abbildung 63). Als ν_{3b^*} wird hier die Bande von stark verzerrtem Karbonat bezeichnet, dessen Intensität durch eine druckinduzierte Umwandlung von molekularem CO_2 zunimmt. Jedoch sind die bestimmten Positionen vermutlich nur für die Karbonatbande ν_{3a} ausreichend genau (vgl. Abbildung 63 unten). Daher wird beim folgenden Phonolitglas nur noch die Positionen der Karbonatbande ν_{3a} bestimmt und angegeben. Die über Gaußfunktionen mit dem Programm PEAKFIT bestimmten Bandenpositionen sind, der Vollständigkeit wegen in Tabelle 6 zusammen mit den über die Rubine ermittelten Drücke angegeben. In Klammern ist die von PEAKFIT ermittelte Standardabweichung angegeben.

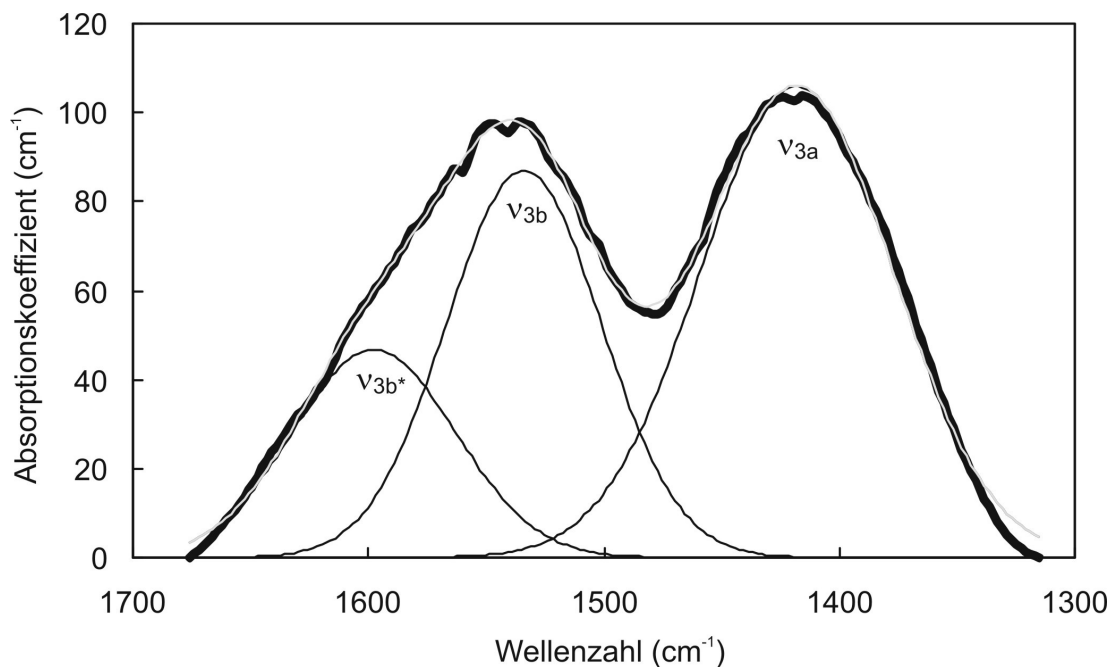


Abbildung 63: Verwendung von drei Gaußfunktionen zur Positionsbestimmung unterhalb der aufgespalteten Karbonatbande im IR-Spektrum. Die Bestimmung der Bandenpositionen ν_{3b} und ν_{3b^*} ist einem größeren Fehler unterworfen als die Bestimmung der Bandenposition ν_{3a} .

Tabelle 6: Bandenpositionen von Karbonat und molekularem CO₂ (mol. CO₂) in Dazitglas als Funktion des Druckes. Der Druck wurde mit zwei Rubinkristallen R₂ und R₃ mit einem Fehler von 3 kbar bestimmt.

Druck R ₂ (kbar)	Druck R ₃ (kbar)	Karbonat ν _{3a} (cm ⁻¹)	Karbonat ν _{3b} (cm ⁻¹)	Karbonat ν _{3b} [*] (cm ⁻¹)	mol. CO ₂ ν ₃ (cm ⁻¹)
3	3	1416,7 (0,67)	1537,2 (3,33)	1595,8 (3,18)	2352,9 (0,21)
4	4	1416,5 (0,71)	1541,0 (3,51)	1600,0 (3,89)	2354,6 (0,43)
94	89	1436,6 (0,42)	1582,9 (1,56)	1645,1 (6,67)	2368,9 (0,43)
101	105	1436,7 (0,43)	1592,3 (1,61)	1662,6 (4,94)	2372,4 (0,23)
110		1438,0 (0,41)	1602,0 (1,74)	1673,7 (3,52)	2376,4 (0,20)
115		1438,6 (0,42)	1601,8 (1,78)	1674,1 (3,73)	2377,1 (0,26)
74		1429,2 (0,43)	1591,0 (1,75)	1664,8 (4,09)	2370,9 (0,18)

Die ermittelten Drücke vom Rubin R₂ sind vermutlich am genauesten, da dieser mit keinem anderen Rubin oder mit der Metalledichtung in Berührung gekommen ist (Abbildung 64). Die Werte wurden verwendet, um eine Verschiebungsrates für jede Bandenposition als Funktion des Druckes zu ermitteln. Es zeigt sich, dass sich bestimmte Bandenpositionen linear und reversibel mit dem Druck verschieben (Abbildung 64). Die Verschiebungsrates in dem CO₂-haltigen Dazitglas sind folgende:

Karbonatbande ν_{3a}:

$$dv/dp = 0,20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \text{ (} R^2=0,99 \text{)}$$

Karbonatbande ν_{3b}:

$$dv/dp = 0,55 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \text{ (} R^2=0,97 \text{)}$$

Karbonatbande ν_{3b}^{*} (im Hochfrequenzbereich von ν_{3b}):

$$dv/dp = 0,66 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \text{ (} R^2=0,94 \text{)}$$

Bande von molekularem CO₂ v₃:

$$dv/dp = 0,20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad (R^2=0,97)$$

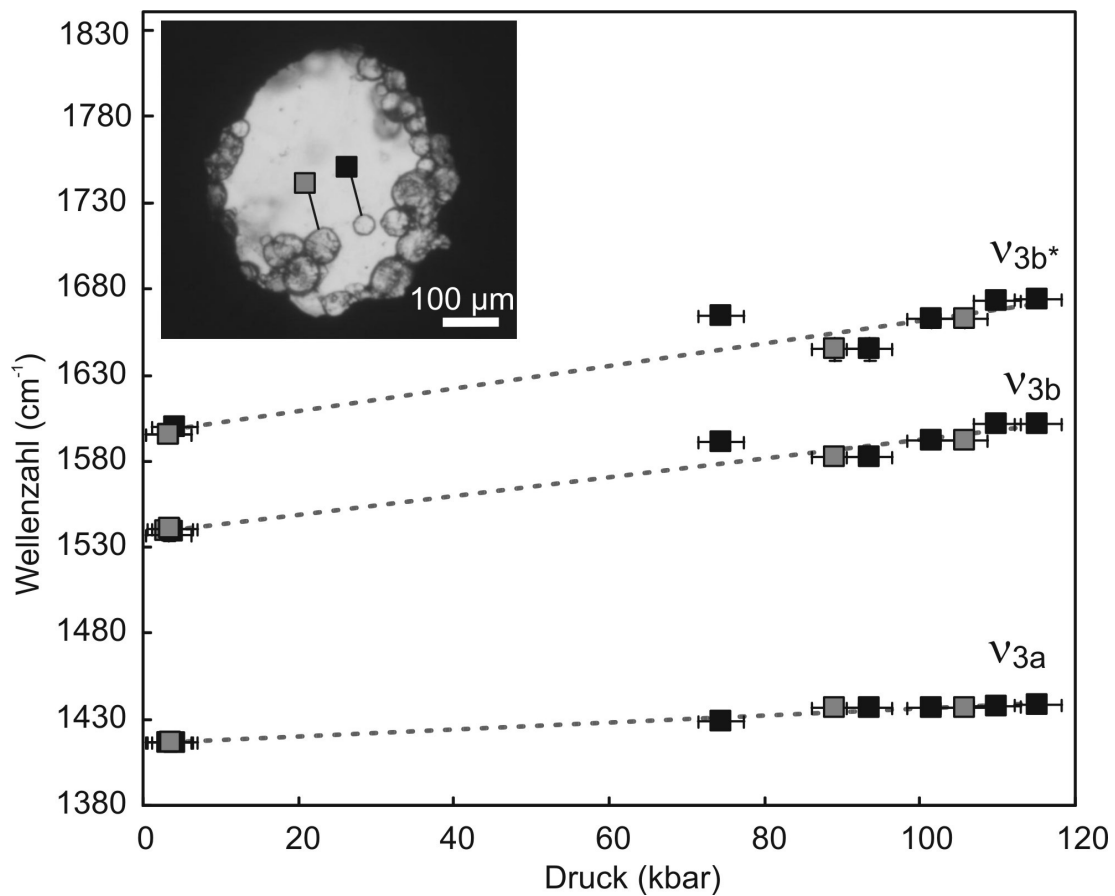


Abbildung 64: Verschiebung der Karbonatbande in Dazitglas als Funktion des Druckes. Schwarze Kästchen resultieren von der Druckbestimmung mit dem Rubin R₂ und graue Kästchen von Rubin R₃ (Tabelle 6).

Die Verschiebungsrate der Karbonatbande v_{3a} und der Bande von molekularem CO₂ ist hier mit 0,2 cm⁻¹/kbar gleich. Für reines polykristallines Magnesit (MgCO₃) wird zum Vergleich im Druckbereich von 0 - 28 GPa eine Verschiebung von 0,23 cm⁻¹/kbar angegeben (Santillan et al., 2005).

Im Gegensatz dazu ist die Verschiebungsrate der Karbonatbande v_{3b} mit 0,55 cm⁻¹/kbar vermutlich durch die Bildung von metastabilem, stark verzerrten Karbonat beeinflusst, da es zu einer Erhöhung der Bandenintensität v_{3b}* auf der Hochfrequenzseite von v_{3b} durch die druckinduzierte Umwandlung von molekularem CO₂ kommt. Aufgrund der Bildung von metastabilem Karbonat im Glas, das sich bei einer Aufheizung

auf 1000 °C wieder in molekulares CO₂ zurückbildet, ist eine Verwendung dieser Verschiebungsrates ν_{3b} für spätere Druckbestimmungen deshalb nicht geeignet.

3.2.3.3. Kompression von CO₂-haltigem Phonolitglas

Wie in Dazitglas kommt in Phonolitglas CO₂ ebenfalls sowohl als molekulares CO₂, als auch in Form von Karbonat vor. In Abbildung 65 sind die IR-Spektren dargestellt, die während der Kompression von CO₂-haltigem Phonolitglas generiert wurden. Wie auch beim Dazitglas kommt es bei der Kompression des CO₂-haltigen Phonolitglases in der DAC dazu, dass molekulares CO₂ mit ansteigendem Druck in Karbonat umgewandelt wird. Bei etwa 120 kbar ist schließlich sämtliches molekulare CO₂ in Karbonat umgewandelt (Abbildung 65).

Die Intensität der Bande von molekularem CO₂ nimmt mit steigendem Druck systematisch ab, während auf der Hochfrequenzseite der aufgespalteten Karbonatbande sich die Bandenintensität erhöht. Erst nachdem das komprimierte Glas in einer extern beheizbaren DAC bis 900 °C aufgeheizt wurde, war molekulares CO₂ wieder präsent (Abbildung 65 unten).

Dies unterstreicht die Metastabilität dieser druckinduzierten Reaktion im Glas. Während bei niedrigem Druck im Hochfrequenzbereich der Karbonatbande zwei Komponenten unterschieden werden können, ist bei einem Druck über 40 kbar nur noch eine Bande erkennbar, da die Hochfrequenzkomponente an Intensität mit steigendem Druck zunimmt (Abbildung 65). Eine genaue Bestimmung der Bandenpositionen ist deshalb in diesem Wellenzahlenbereich vermutlich nicht mehr möglich. Die Karbonatbande ν_{3a} und die Bande von molekularem CO₂ verschiebt sich linear mit steigendem Druck zu höheren Wellenzahlen mit steigendem Druck.

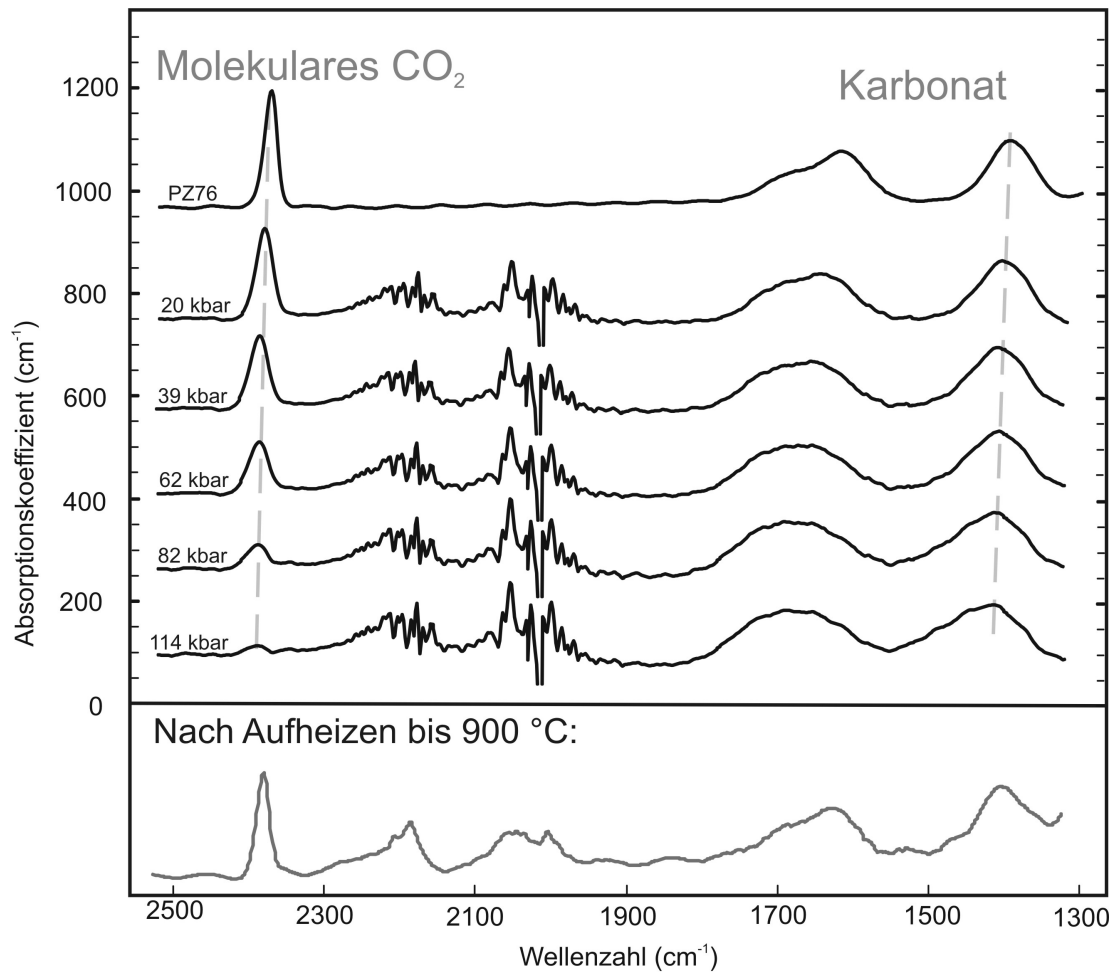


Abbildung 65: Auf 1 cm Probendicke normierte IR-Spektren von in-situ komprimiertem CO₂-haltigem Phonolitglas. Das Rauschen im Frequenzbereich zwischen Karbonat und molekularem CO₂ kommt durch die Subtraktion mit der IR-Messung einer leeren DAC durch die starke Absorption der Diamantstempel zustande.

Die lineare Verschiebung der Banden ist in Abbildung 66 und Abbildung 67 gezeigt. Die Verschiebungsraten in CO₂-haltigem Phonolitglas sind Folgende:

Karbonatbande ν_{3a} :

$$dv/dp = 0,26 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad (R^2=0,98)$$

Bande von molekularem CO₂ ν_3 :

$$dv/dp = 0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad (R^2=0,99)$$

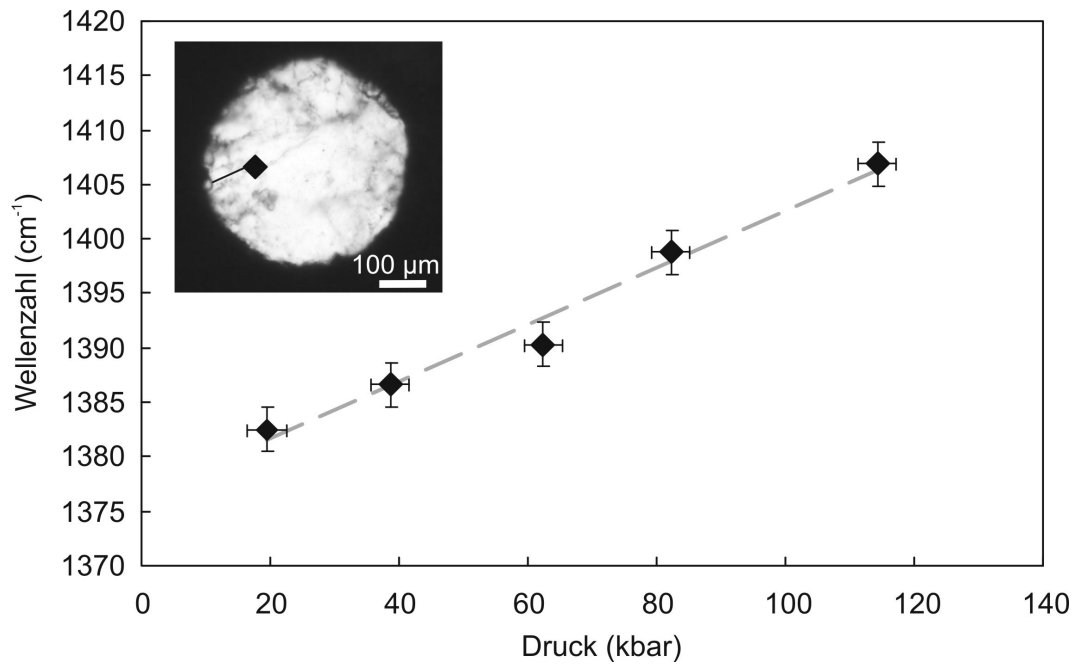


Abbildung 66: Verschiebung der Karbonatbande ν_{3a} als Funktion des Druckes in Phonolitglas.

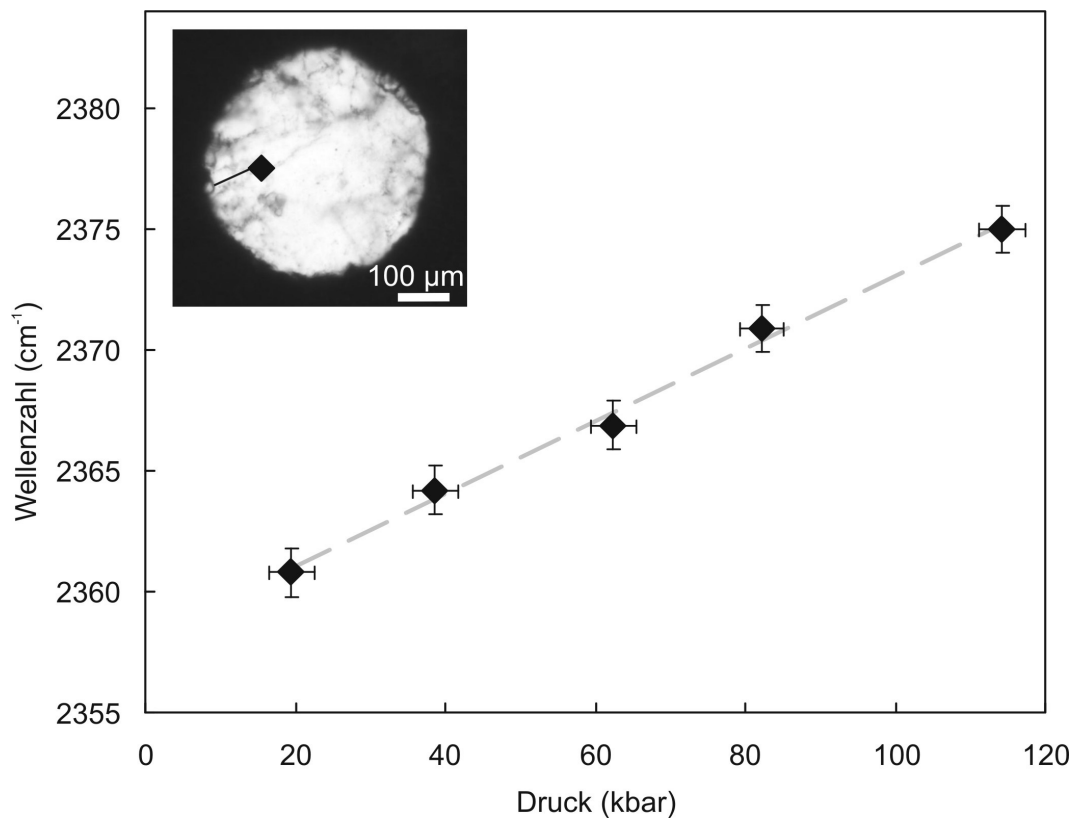


Abbildung 67: Verschiebung der Bande von molekularem CO_2 als Funktion des Druckes in Phonolitglas. Bei etwa 120 kbar ist kein molekulares CO_2 mehr nachweisbar.

3.3 CO₂-Speziation in Silikatschmelzen aus in-situ Messungen

3.3.1. CO₂ in Alkalisilikatschmelze

Für die ersten in-situ Untersuchungen wurden CO₂-haltige Alkalisilikatgläser mit der Piston-Zylinder-Apparatur bei 20 kbar und 1500 °C synthetisiert. Das IR-Spektrum des synthetisierten CO₂-haltigen Alkalisilikatglases ist in Abbildung 68 dargestellt. Diese CO₂-haltigen Alkalisilikatgläser wurden bereits für die Synthese CO₂-haltiger Hochdruckgläser verwendet und untersucht. Aufgrund der Zusammensetzung liegt der Schmelzpunkt bei nur 700 °C bei 1 bar.

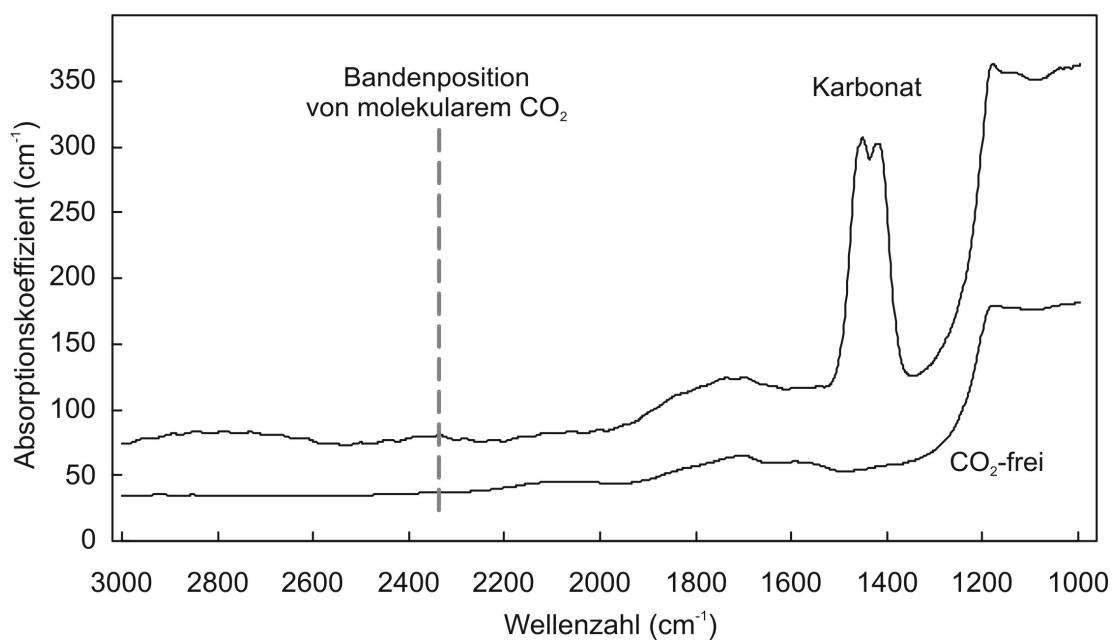


Abbildung 68: IR-Spektren von Alkalisilikatglas ohne und mit 0,23 Gew. % CO₂ (PZ68).

Mit einem resultierenden NBO/T-Verhältnis von 1 ist CO₂ in Alkalisilikatglas ausschließlich in Form von Karbonat gelöst. Damit ähnelt dieses künstliche CO₂-haltige Alkalisilikatglas abgeschreckten basaltischen Gläsern, in denen CO₂ ebenfalls nur in Form von Karbonat vorliegt (Dixon und Stolper, 1995; Behrens et al., 2003). Das IR-Spektrum von Abbildung 68 wird von der Karbonatbande dominiert. Im Glas ist eine geringe Aufspaltung der Karbonatbande von 45 cm⁻¹ erkennbar. Die geringe Aufspaltung der Bande belegt eine hohe Symmetrie der im Silikatnetzwerk gebundenen Karbonatgruppen. Der Extinktionskoeffizient von Karbonat in Alkalisilikatglas (bei 20 °C) wurde für zwei CO₂-haltige Alkalisilikatgläser berechnet, die in der

Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiert wurden (PZ 65 und PZ 68). Hier wurde der integrierte Extinktionskoeffizient von Karbonat für jedes der synthetisierten Gläser über das Lambert-Beer-Gesetz bestimmt:

$$E = A \cdot d = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

mit E als Extinktion, mit A als Absorptionskoeffizient in cm^{-2} , mit d als Probendicke in cm, mit ε als Extinktionskoeffizient in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und mit c als Konzentration der absorbierenden Spezies in mol/l.

Hierzu wurde zunächst die Dichte des CO_2 -freien Alkalisilikatglases nach der Auftrieb-Methode bestimmt. Es ergab sich $\rho = 2,48 \text{ gcm}^{-3}$. Die CO_2 -Einwaagen der Gläser wurden mit dieser Dichte für PZ65 mit 0,124 mol/l CO_2 und für PZ68 mit 0,133 mol/l CO_2 berechnet. Aufgrund der niedrigen Synthesezeit von 15 min und den oxidierenden Bedingungen kann eine Reduktion von CO_2 während des Experiments ausgeschlossen werden. Das gesamte eingewogene CO_2 muss daher im Glas in Form von Karbonat vorliegen.

Mit dem integrierten Absorptionskoeffizienten von Karbonat in Alkalisilikatglas (bei 20 °C) und der CO_2 -Konzentrationen (mol/l) konnte der Extinktionskoeffizient ε von Karbonat bei 20° C in Alkalisilikatglas (in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$) über das Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 6) berechnet werden. Bei dem synthetisierten CO_2 -haltigen Alkalisilikatglas PZ65 ergibt sich mit $a_{\text{Karbonat}, 20^\circ\text{C}} = 13800 \text{ cm}^{-2}$ (Gesamtfläche unter Karbonatbande) sowie der CO_2 -Einwaage von 0,124 mol/l ein Extinktionskoeffizient ε von $111\,200 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ für Karbonat. Beim CO_2 -haltigen Alkalisilikatglas PZ68 mit $a_{\text{Karbonat}, 20^\circ\text{C}} = 15900 \text{ cm}^{-2}$ und einer CO_2 -Einwaage von 0,133 mol/l ergibt sich ein $\varepsilon = 119\,500 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ für Karbonat in Alkalisilikatglas bei 20 °C. Für weitere Berechnungen wurde der folgende Extinktionskoeffizient für Karbonat bei 20 °C in Alkalisilikatglas verwendet:

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}} = 115\,000 \pm 10\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$$

Vor der eigentlichen in-situ IR-spektroskopischen Messung wurde die mit CO_2 -haltigem Alkalisilikatglasbruch beladene Probenkammer in der DAC unter Beobachtung aufgeheizt (Abbildung 69).

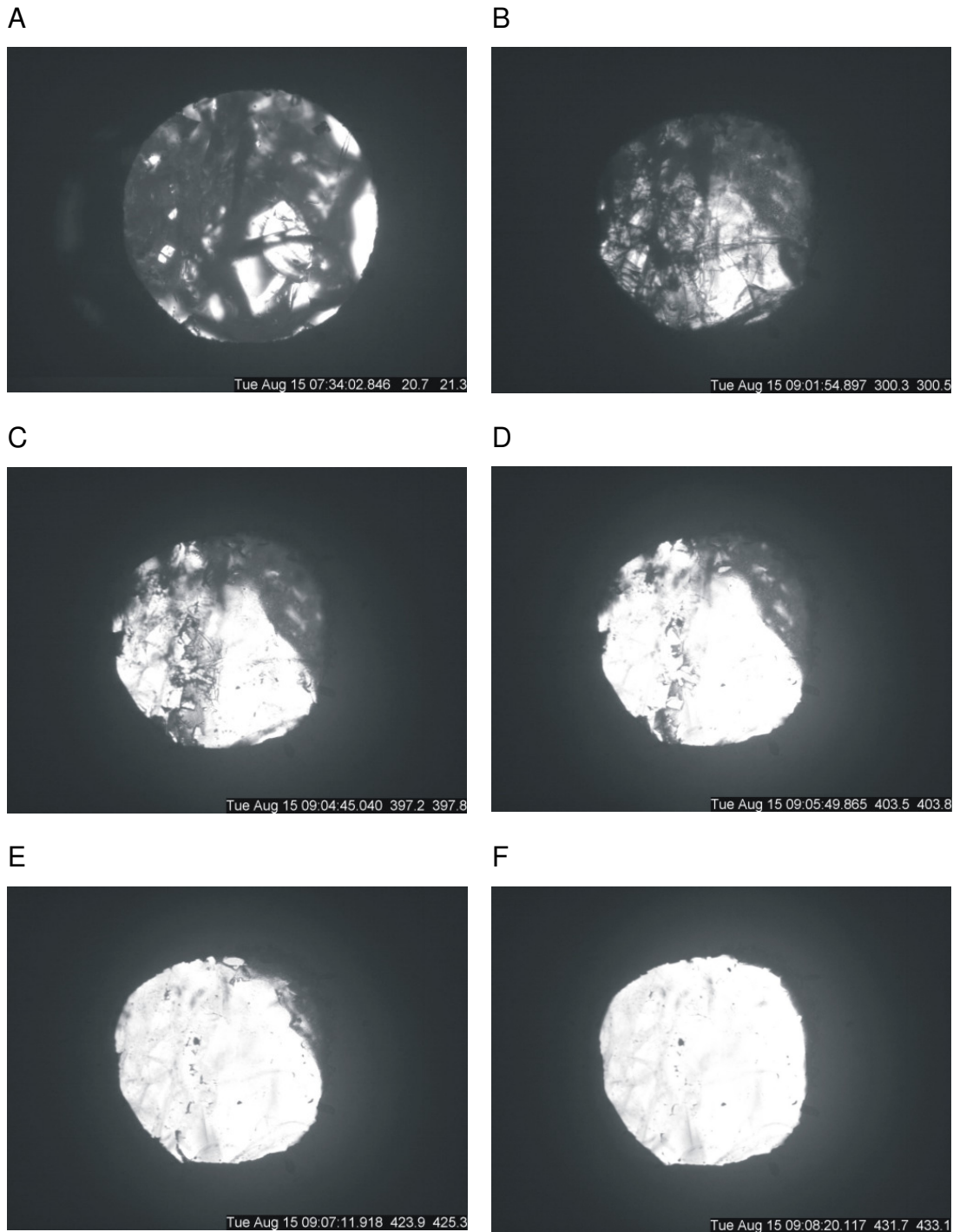


Abbildung 69: Durchlichtaufnahmen vom Aufheizen von CO₂-haltigem Alkalisilikatglas (PZ68, 0,23 Gew. % CO₂) in der 400-µm Bohrung der Ir-Dichtung einer DAC: A: CO₂-haltiger Glasbruch bei 20 °C; B: bei 300 °C; C: bei 397 °C; D: Bereich von T_g bei 403 °C; E: bei ~425 °C; F bei ~430 °C.

Durch ein Zerschneiden und Pulverisieren der CO₂-haltigen Glaschips zu Beginn des Experiments wird das Licht an den entstandenen Grenzflächen stark gestreut. In der Abbildung 69 zeigt sich in einer Serie von in-situ

Durchlichtaufnahmen, wie ein Großteil der Lichtintensität durch die Lichtstreuung an den Oberflächen des Glasbruchs verloren geht; die entsprechenden Bilder erscheinen dunkel (A,B). Eine zu diesem Zeitpunkt durchgeführte IR-spektroskopische Messung wäre zu stark beeinträchtigt. Durch den niedrigen Schmelzpunkt verschwinden die Glasbruchgrenzflächen jedoch bei etwa 400 °C. In Abbildung 68 ist erkennbar, dass die Probe in der DAC im Übergang von sprödem zu duktilem Verhalten mit einem Überschreiten von T_G bei 400 °C zu fließen anfängt. Die CO₂-haltige Probe wird dadurch deutlich transparenter und ist damit gut für folgende IR-Absorptionsmessungen geeignet (Abbildung 69 F). Anschließend wurde die Probe dreimal auf 900 °C aufgeheizt und abgekühlt, um stabile Verhältnisse in der DAC zu bekommen.

Während des letzten Heiz- und Abkühlzyklus wurden in-situ IR-Spektren der CO₂-haltigen Alkalisilikatschmelze in der DAC gemessen. Die in-situ Messung wurden mit einer konventionellen Globar-IR-Quelle durchgeführt. Dabei wurde das CO₂-haltige Alkalisilikatglas in der DAC vor dem Aufheizen bei 20 °C gemessen. Die DAC wurde danach auf 100 °C aufgeheizt und erneut ein IR-Spektrum gemessen. Danach wurden in 100 K-Schritten Spektren bis 900 °C gemessen. Jedes so gemessene Spektrum beinhaltet jedoch neben der Absorption der Probe auch die Absorption der DAC.

Um die Absorption der CO₂-haltigen Probe von der Absorption der DAC zu isolieren, wurde die DAC aus diesem Grund vor der eigentlichen in-situ IR-spektroskopischen Messung bei äquivalenten Temperaturen leer gemessen. Bei der Messung der leeren DAC wird ein Teil des durch die Zelle geführten IR-Strahls an den parallelen Oberflächen der Diamanten reflektiert, so dass es zu einer Strahlüberlagerung und damit zu Interferenzen im Absorptionsspektrum kommt. Aus diesem Grund wurden die sonst parallel gegenüberstehenden Diamantstempel gegeneinander leicht verkippt, um eine Strahlüberlagerung zu verhindern. Eine lose zwischen die verstellten Stempel gelegte leere gebohrte Metalledichtung verhindert dabei, dass die Diamantstempel durch Punktkräfte beim Aufheizen beschädigt werden. Von der leeren DAC werden so bei 20 °C und beim Aufheizen in 100 K Schritten bis 900 °C IR-Spektren gemessen. Die resultierenden Spektren werden dann von den Spektren der mit Probe beladenen DAC - bei jeweils gleicher

Temperatur - abgezogen. In Abbildung 70 ist an einem Beispiel die Vorgehensweise bei der Untergrundkorrektur des Spektrums einer in-situ IR-Absorptionsmessung von CO₂-haltigen Alkalisilikatglas in einer DAC bei 300 °C dargestellt. In der Abbildung 70 A ist das IR-Spektrum der leeren DAC bei 300 °C zu sehen. Trotz der Verstellung der Diamantstempel gegeneinander sind geringe Interferenzen im niedrigen Frequenzbereich erkennbar. In Abbildung 70 B ist unter dem 300 °C Spektrum der leeren DAC das bei 300 °C gemessene in-situ Spektrum der mit CO₂-haltigem Alkalisilikatglas beladenen DAC zu sehen.

Aufgrund der Schmelzzusammensetzung ist im Glas nur Karbonat, jedoch kein molekulares CO₂ gelöst. Deutlich ist die Karbonatbande erkennbar. Dagegen ist keine Bande von molekularem CO₂ sichtbar (Abbildung 70). Vom 300 °C-Absorptionsspektrum des CO₂-haltigen Alkalisilikatglases in der DAC wird das 300 °C-Spektrum der leeren DAC abgezogen (B - A). Das so berechnete 300 °C-Spektrum des CO₂-haltigen Alkalisilikatglases ist auf diese Weise von der Absorption der DAC bereinigt. Da die Diamantstempel im Frequenzbereich von 2300 und 1800 cm⁻¹ stark absorbieren, ist dieser Bereich für Messungen nicht zugänglich. Die Diamantstempel verdecken diesen Wellenzahlenbereich, ohne jedoch mögliche Banden von molekularem CO₂ oder Karbonat zu beeinträchtigen oder zu überlagern. Dieser Wellenzahlenbereich wird deshalb bei der Illustration der in-situ Spektren ausgeblendet.

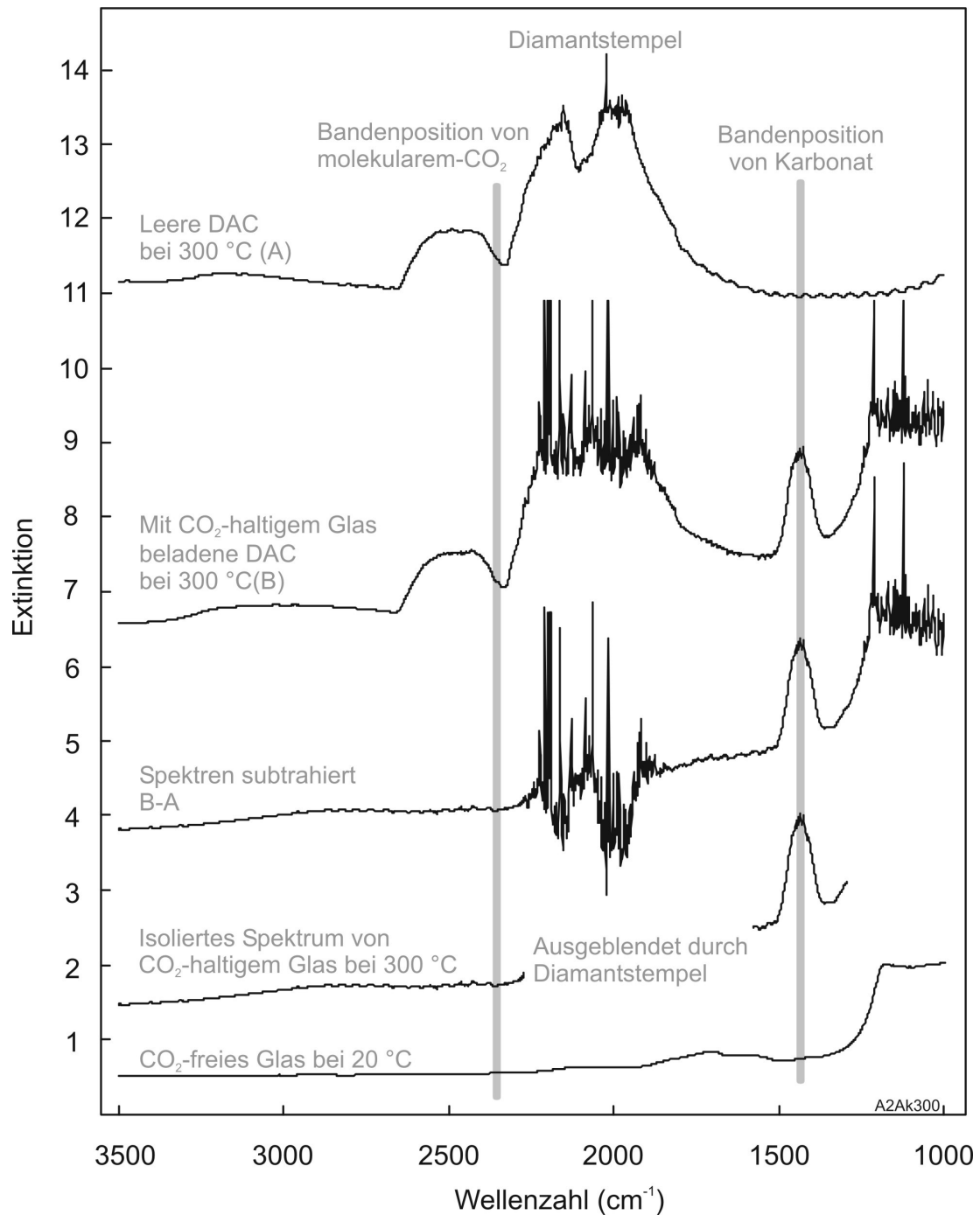


Abbildung 70: Vorgehensweise bei der Untergrundkorrektur des Spektrums von CO₂-haltigem Alkalisilikatglas in einer DAC am Beispiel einer in-situ Messung bei 300 °C, als Referenz ist ein CO₂-freies Alkalisilikatglas in der Abbildung ganz unten gezeigt.

In Abbildung 71 sind die beim Abkühlen aufgenommen in-situ Spektren der CO₂-haltigen Alkalisilikatschmelzzusammensetzung gezeigt. Die Probendicke wurde nach dem Experiment mit $57 \pm 1 \mu\text{m}$ mit einer Mikrometerschraube bestimmt, worauf die Spektren auf 1 cm Probendicke normiert wurden.

Bei der Betrachtung der in-situ gemessenen Spektren dieses Experiments zeigt sich, dass sich die CO₂-Speziation mit der Temperatur der Schmelze nicht ändert. Karbonat ist bei niedrigen Temperaturen im Glas die einzige gelöste CO₂-Spezies. Kein molekulares CO₂ ist nachweisbar (Abbildung 71). Auch bei höheren Temperaturen bleibt Karbonat die einzige messbare CO₂-Spezies. Selbst bei 900 °C ist kein molekulares CO₂ nachweisbar, die Bande von Karbonat ist dagegen deutlich erkennbar. Die Aufspaltung der Karbonatbande ist dabei nur bis 200 °C im Spektrum erkennbar. Über 200 °C ist nur noch eine Karbonatbande sichtbar (Abbildung 71).

Obwohl sich die CO₂-Speziation in der Silikatschmelze nicht ändert, treten zwei wesentliche Änderungen der Karbonatbande als Funktion der Temperatur auf. Zum ersten verschiebt sich die Bandenposition von Karbonat als Funktion der Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen und zum zweiten nimmt die Intensität der Karbonatbande mit steigender Temperatur ab (Abbildung 71). Beide Änderungen werden im Folgenden untersucht. Es wird zunächst eine Druckabschätzung während der Hochtemperatur-experimente über die temperatur- und druckabhängige Bandenposition von Karbonat gegeben und danach auf die Ursache für die Abnahme der Bandenintensität mit der Temperatur eingegangen.

Im Kapitel 3.2.3.1 wurde gezeigt, dass sich die Karbonatbande beim Verpressen des CO₂-haltigen Alkalisilikatglases bei 20 °C in der DAC linear und reversibel als Funktion des Druckes mit einer Rate von $0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ zu höheren Wellenzahlen hin verschiebt. Dies kann für eine Druckbestimmung verwendet werden. Jedoch ist die Position der Karbonatbande nicht nur abhängig vom Druck sondern auch abhängig von der Temperatur. Beide Einflüsse auf die Frequenzverschiebung müssen berücksichtigt werden.

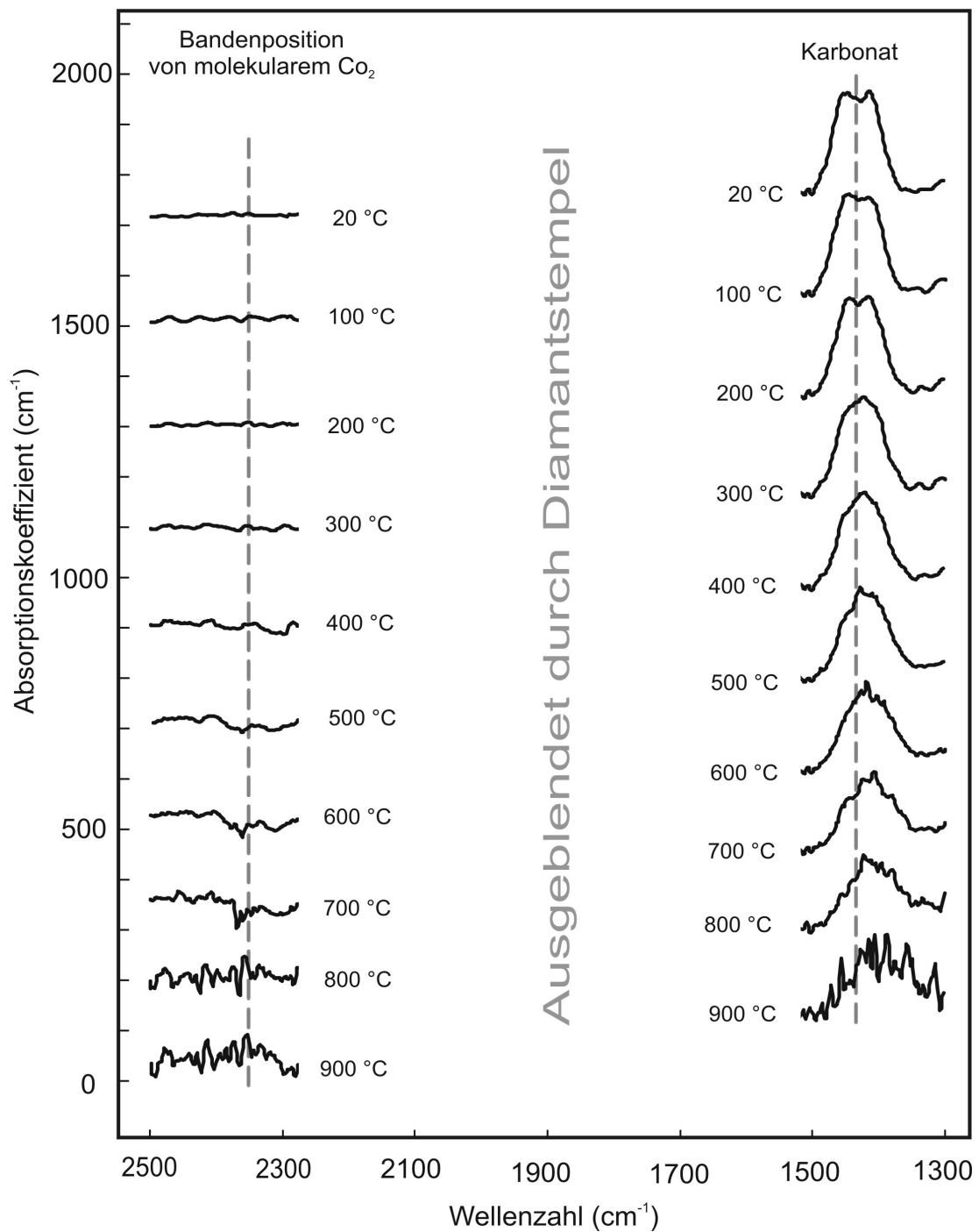


Abbildung 71: Hochtemperatur in-situ Spektren (Globar-Quelle) von Alkalisilikatschmelze mit 0,23 Gew. % CO_2 , normiert auf 1 cm Probendicke (Messung 13-3). Die Spektren wurden während der Abkühlung von 900 °C auf Raumtemperatur gemessen.

Für eine Druckabschätzung während der in-situ Hochtemperaturexperimente muss also auch bekannt sein, wie sich die Bandenposition als Funktion der Temperatur verschiebt. Hierzu wurde CO₂-haltiges Alkalisilikatglas ohne Dichtung in der DAC aufgeheizt und IR-Spektren gemessen. Die Verschiebungsrate der Karbonatbande als Funktion der Temperatur bei 1 bar wurde so bestimmt. Dies lieferte bei 20 °C eine Bandenposition von 1437,8 cm⁻¹ und bei 400 °C eine Position der Karbonatbande von 1412,6 cm⁻¹. Daraus ergibt sich eine Verschiebungsrate der Karbonatbande ν_3 von:

$$d\nu/dT = - 0,0663 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$$

Das Vorzeichen zeigt dabei an, dass sich die Position der Karbonatbande mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt.

Wenn angenommen wird, dass die Bandenverschiebung durch Druck und Temperatur additiv sind, lässt sich der Druck bei der Temperatur im Experiment über folgende Gleichung bestimmen:

$$\nu(T,p) = \nu_0 + a \cdot T + b \cdot p \quad (7)$$

$\nu_0 = 1437,8 \text{ cm}^{-1}$: Schwingungsfrequenz der Karbonatbande im Glas bei 20 °C und 1 bar

$a = -0,663 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$: Frequenzverschiebung der Karbonatbande in Alkalisilikatglas als Funktion der Temperatur.

$b = 0,35 \text{ cm}^{-1} / \text{kbar}$: Frequenzverschiebung der Karbonatbande in Alkalisilikatglas als Funktion des Druckes.

Die Karbonatbandenpositionen sowie die Drücke sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In Abbildung 72 ist der Druck und Temperaturverlauf der in-situ Experimente gezeigt.

Tabelle 7: Temperatur- und druckabhängige Frequenzverschiebung der Karbonatbandenposition in Alkalisilikatglas sowie resultierende Drücke. Standardabweichung in Klammern.

T in °C	ν_3 bei 1 bar als Funktion der Temperatur (cm^{-1})	ν_3 während Experiment 13-3 (cm^{-1})	p während 13-3 (kbar)	ν_3 während Experiment A2AK (cm^{-1})	p während A2AK (kbar)
100	1432,5	1433,4(0,64)	2,6(1,9)	1438,9(0,42)	18,3(1,6)
200	1425,9	1430,2(0,54)	12,4(1,8)	1437,9(0,39)	34,4(1,8)
300	1419,2	1427,5(0,41)	23,6(1,7)	1436,1(0,25)	48,2(1,7)
400	1412,6	1425,6(0,32)	37,1(1,7)	1433,9(0,27)	60,8(2,0)
500	1406,0	1422,4(0,32)	46,9(1,9)	1432,1(0,28)	74,6(2,3)
600	1399,3	1419,7(0,36)	58,2(2,2)	1428,8(0,32)	84,2(2,6)
700	1392,7	1419,3(0,37)	76,0(2,6)	1427,7(0,31)	100,0(2,9)
800	1386,1	1409,9(0,63)	68,0(3,2)	1424,0(0,27)	108,3(3,0)
900	1379,5	1401,8(2,99)	63,8(9,9)	1421,5(1,5)	120,1(6,7)
1000	1372,8			1418,0(2,6)	129,1(10,1)

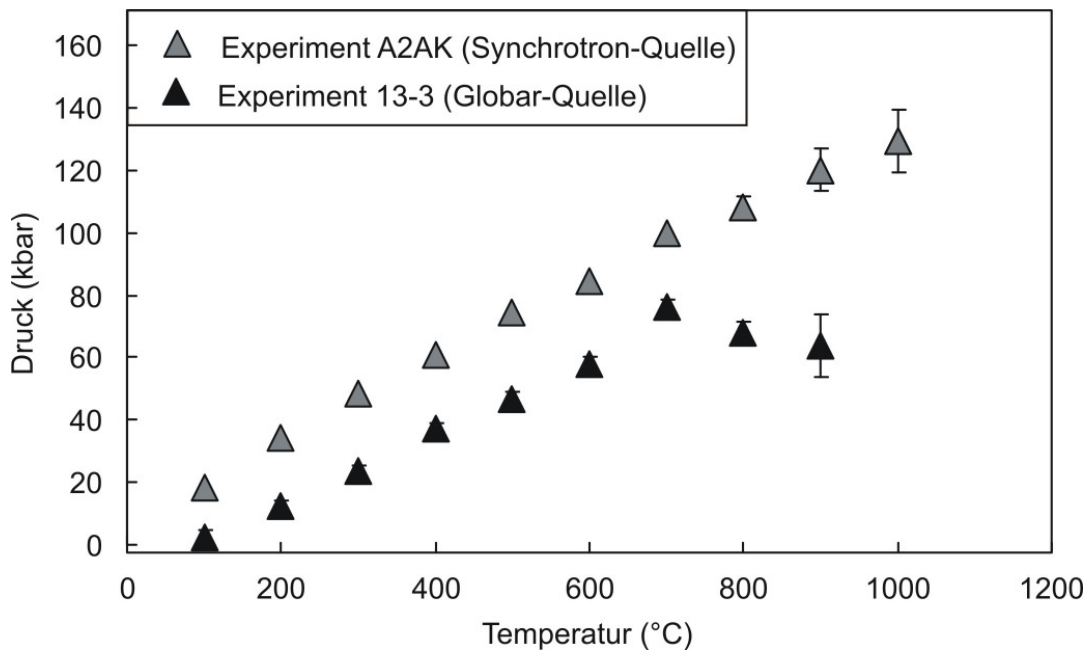


Abbildung 72: Druck- und Temperaturverlauf bei Experimenten mit CO_2 -haltigem Alkalisilikatglas. Experiment A2AK mit Ir-Rh verstärkter Ir-Dichtung.

Neben der Verschiebung der Streckschwingungsbanden von Karbonat ist die Abnahme der Intensität der Karbonatbande als Funktion der Temperatur die deutlichste Veränderung in den in-situ Spektren (Abbildung 71). In Abbildung 73 sind die integrierten Absorptionskoeffizienten der Karbonatbande in der Alkalisilikatschmelze und dem zugehörigen Glas als Funktion der Temperatur dargestellt. Es handelt sich hier um die oben untersuchte Serie 13-3. Dabei ist bei 900 °C die Fläche unterhalb der Karbonatbande nur noch etwa halb so groß wie bei 20 °C. Während bei einem Aufheizen des CO₂-haltigen Alkalisilikatglases die Intensität der Karbonatbande abnimmt, nimmt diese bei einem Abkühlen der Probe in der DAC wieder zu. Es handelt sich hier also um einen reversiblen Temperatureffekt, der auf die Intensität der Karbonatbande Einfluss hat.

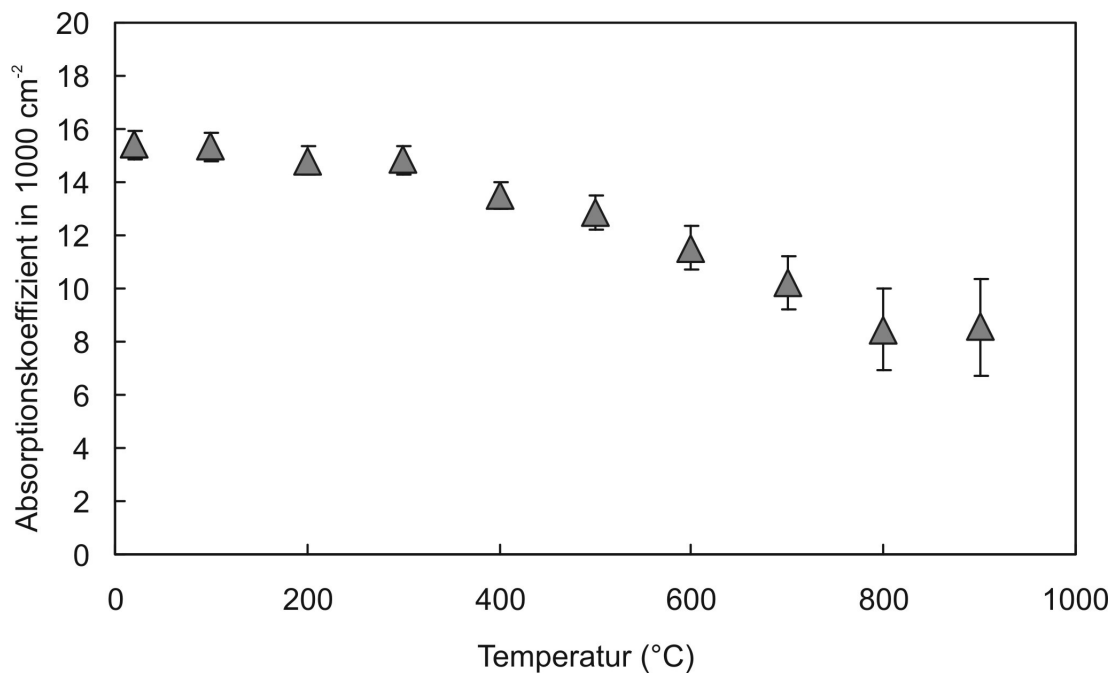


Abbildung 73: Temperaturabhängigkeit der integrierten Absorptionskoeffizienten von Karbonat in Alkalisilikatschmelze (Versuch 13-3).

Die Abnahme des integrierten Absorptionskoeffizienten von Karbonat ist nicht über die Änderung der Karbonatkonzentration selbst erklärbar. Eine Bildung von molekularem CO₂ auf Kosten von Karbonat findet nicht statt, da sich während des gesamten Experiments keine Bande von molekularem CO₂ bildet. Dies ist in den in-situ Spektren von Abbildung 71 zu sehen. Eine Umwandlung von Karbonat in Graphit und damit eine Abnahme der

Spezieskonzentration von Karbonat scheidet aus, da die CO₂-haltige Alkalisilikatschmelze sich kaum verfärbt hat und transparent geblieben ist.

Die Intensitätsabnahme der Karbonatbande ist demnach nicht auf die Abnahme der Karbonatkonzentration in der Silikatschmelze zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass die Karbonatkonzentration mit der Temperatur gleich bleibt.

Daher muss sich zwangsläufig der molare Extinktionskoeffizient von Karbonat mit der Temperatur gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz über die Gleichung 6 ändern. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass bei konstanter Karbonatkonzentration und einer Abnahme des integrierten Absorptionkoeffizienten mit steigender Temperatur zwangsläufig der molare Extinktionskoeffizient ϵ von Karbonat abnehmen muss. Diese Temperaturabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von Karbonat muss erklärt werden.

Bei IR-Messungen wird der Übergang von in der Silikatschmelze gelöster CO₂-Spezies aus einem Grundzustand heraus in einen angeregten Schwingungszustand gemessen. Bei 20 °C befinden sich nahezu alle Karbonatgruppen in ihrem Grundzustand. Mit steigender Temperatur werden jedoch Schwingungsniveaus niedriger Frequenz immer stärker besetzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Karbonatgruppen im Grundzustand aufhalten wird dadurch mit steigender Temperatur immer geringer. Da bei IR-Messungen der Übergang von in der Silikatschmelze gelöster CO₂-Spezies aus einem Grundzustand heraus in einen angeregten Schwingungszustand gemessen wird, führt die Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Karbonatgruppen im Grundzustand zu einer abnehmenden Wahrscheinlichkeit eines Übergangs und beeinflusst damit den Extinktionskoeffizienten ϵ proportional (Abbildung 74).

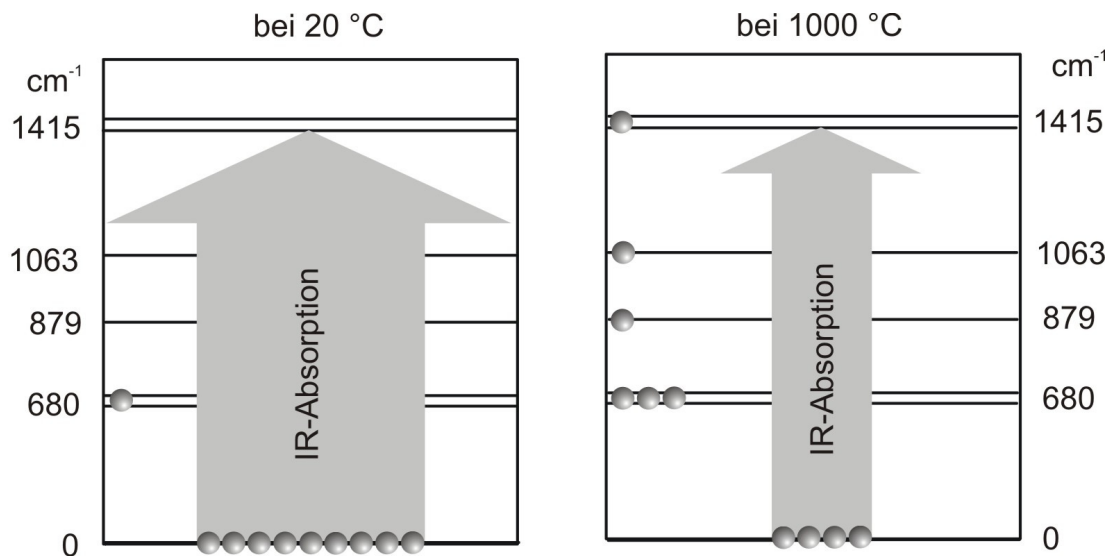


Abbildung 74: Schematische Darstellung zur Temperaturabhängigkeit der Besetzungsdichte des Grundzustandes von Karbonat nach der Boltzmann-Verteilung.

Die Besetzungsdichte aller Schwingungszustände von Karbonat und von molekularem CO₂ als Funktion der Temperatur kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung berechnet werden:

$$N_i/N = \frac{\exp^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1} \exp^{-E_i/kT}} \quad (8)$$

Mit den Schwingungsfrequenzen von Karbonat können so Besetzungsdichten der Schwingungsniveaus von Karbonat als Funktion der Temperatur berechnet werden. In Tabelle 8 sind die Schwingungen des Karbonations mit einer D_{3h}-Symmetrie abgebildet. Während die Frequenzen bei 1063 cm⁻¹ und 879 cm⁻¹ je eine interne Schwingung repräsentieren, sind die Schwingungen bei 1415 cm⁻¹ und 680 cm⁻¹ aufgrund von Schwingungsdegeneration zweifach entartet. Bei einer D_{3h}-Symmetrie haben so zwei interne Schwingungen des Karbonatmoleküls dieselbe Schwingungsfrequenz.

Tabelle 8: Interne Schwingungen des Karbonations mit resultierenden Schwingungsfrequenzen für isolierte Karbonatgruppen mit D_{3h} -Symmetrie (Blank und Brooker, 1994).

Bezeichnung (Herzberg, 1945)					
ν_1	ν_2	ν_{3a}	ν_{3b}	ν_{4a}	ν_{4b}
Frequenz (cm^{-1})					
1063	879	1415	1415	680	680

In Abbildung 75 sind die nach der Boltzmann-Verteilung berechneten Besetzungsdichten der Schwingungsniveaus von Karbonat als Funktion der Temperatur dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass die Besetzungsdichte des Grundzustands bei 20 °C dominiert. Jedoch nimmt diese Besetzungsdichte mit zunehmender Temperatur stark ab. Bei 1000 °C etwa befinden sich fast nur noch ein Drittel der Karbonatgruppen im Grundzustand.

Verhält sich der molare Extinktionskoeffizient ϵ proportional zur berechneten Besetzungsdichte des Grundzustandes, so kann die Temperaturabhängigkeit eines bekannten Extinktionskoeffizienten ϵ direkt bestimmt werden. Ist ϵ von Karbonat in der verwendeten Schmelzzusammensetzung bei 20 °C bekannt, ergibt sich der Extinktionskoeffizient ϵ von Karbonat bei der Temperatur T durch ein Multiplizieren des bei 20 °C bekannten ϵ mit dem Verhältnis der berechneten Besetzungsdichten n_i/N des Grundzustandes von Karbonat bei der Temperatur T zur Besetzungsdichte bei 20 °C.

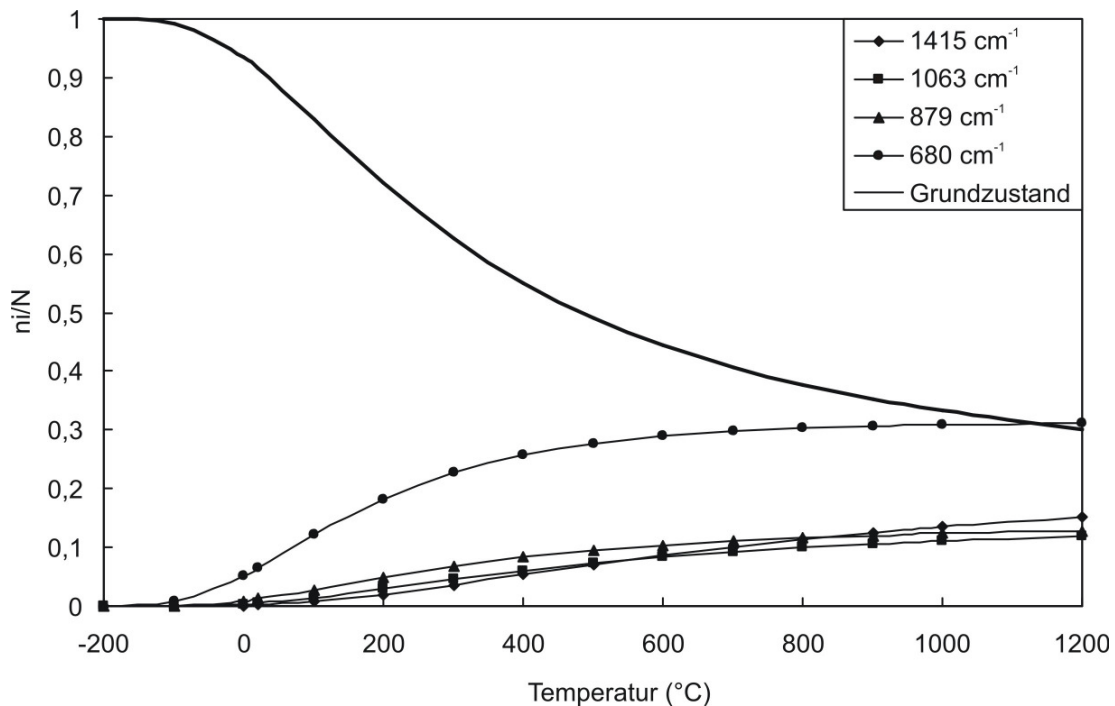


Abbildung 75: Temperaturabhängigkeit der Besetzungsdichte der Schwingungszustände von Karbonat nach Boltzmann, die Schwingungen bei 1415 und 680 cm^{-1} sind jeweils zweifach entartet

Mit dem zu Beginn für Alkalisilikatglas bestimmten Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat von $\epsilon = 115000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ bei 20 °C kann nun die Temperaturabhängigkeit von ϵ für Karbonat über die Boltzmann-Verteilung vorhergesagt werden. Gleichzeitig kann diese mit den gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat verglichen werden, die sich ergeben, wenn die CO_2 -Konzentration als Funktion der Temperatur in der Alkalisilikatschmelze über den gesamten Temperaturbereich konstant gesetzt wird. In Abbildung 76 ist dies dargestellt. Es zeigt sich, dass die über die Boltzmann-Verteilung berechneten Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat in der Alkalisilikatschmelzzusammensetzung deutlich kleiner sind, als die gemessenen Werte für ϵ . Zusätzlich ist zu erkennen, dass sich der Abnahmetrend der gemessenen Werte für ϵ mit der Temperatur beim Übergang des Glases in eine Schmelze nur geringfügig ändert.

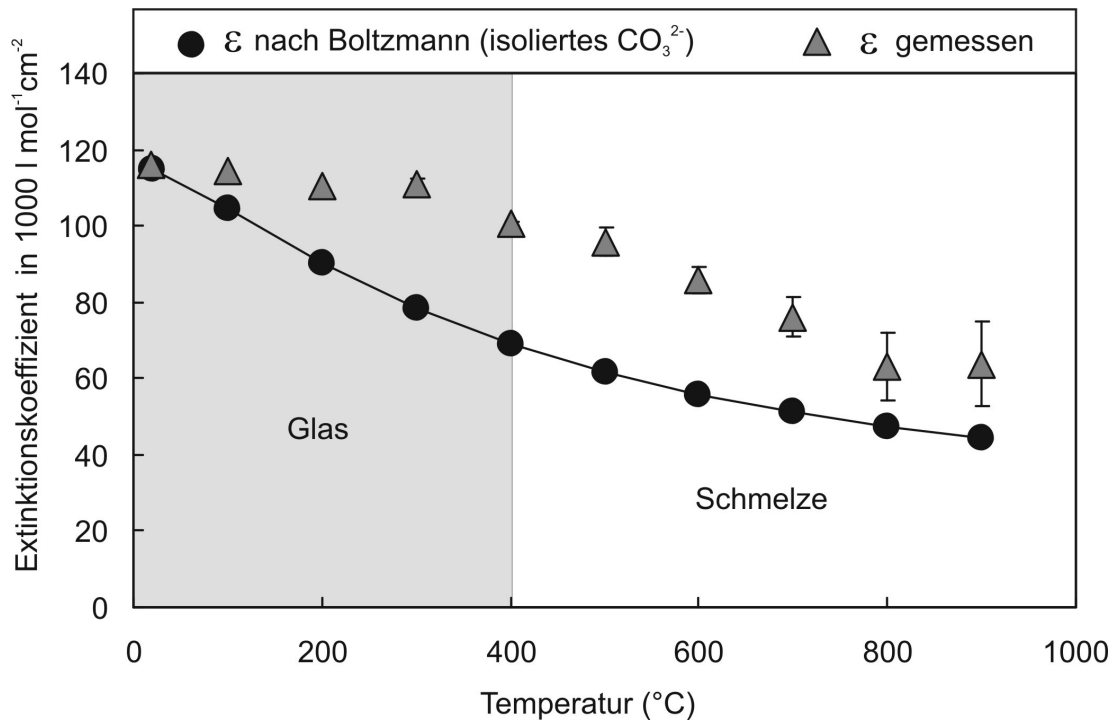


Abbildung 76: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat in Alkalisilikatschmelze berechnet über die Boltzmann-Verteilung (schwarze Punkte) mit den gemessenen Extinktionskoeffizienten von Karbonat bei konstanter CO_2 -Konzentration (Versuch 13-3).

Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen temperaturabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten von Karbonat in Abbildung 76 haben eine Ursache: die Berechnung der Boltzmann-Verteilung beruht auf den Schwingungsniveaus von isolierten Karbonatgruppen. Die Karbonatgruppen liegen jedoch im Glas beziehungsweise in der Silikatschmelze in gebundener Form vor. Da Karbonat nicht völlig unabhängig vom Glas schwingt, kommt es zu einer Übertragung von Schwingungsenergie zur Glasmatrix. Damit sind Schwingungen von Karbonat mit den Schwingungen der Glasmatrix gekoppelt. Das führt dazu, dass noch weitere erlaubte Schwingungsniveaus bei niedriger Energie vorhanden sind und daher die Berechnung in diesem Fall zu Abweichungen führt. Berücksichtigt man diesen Effekt und fügt bei der Berechnung der temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten für Karbonat exemplarisch zwei zusätzliche Schwingungsfrequenzen bei 50 und 20 cm^{-1} hinzu, dann nehmen die Unterschiede deutlich ab (Abbildung 77).

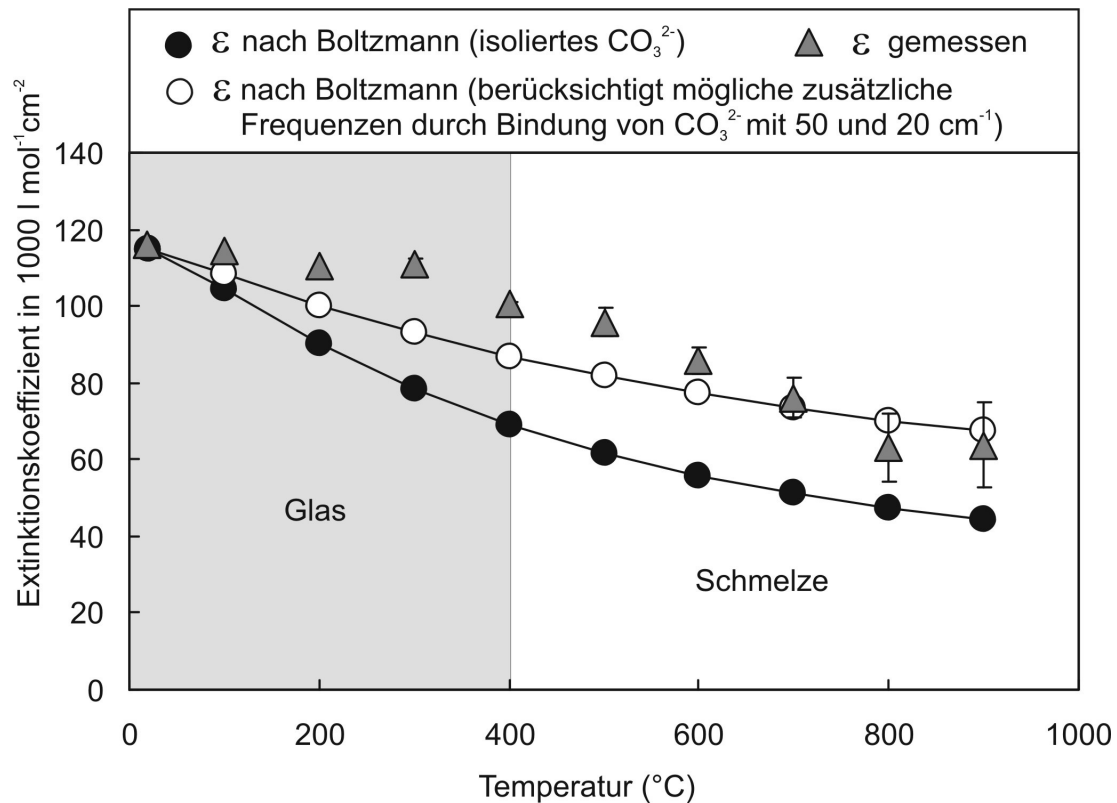


Abbildung 77: Einfluss von zusätzlich vorhandenen Schwingungsniveaus im Niederfrequenzbereich bei 50 und 20 cm^{-1} auf die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten für Karbonat in Alkalisilikatschmelze, graue Symbole gemessen bei Versuch 13-3.

Trotz der Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Extinktionskoeffizienten ϵ kann die Abnahme der Besetzungsdichte des Grundzustandes von Karbonat bei hohen Temperaturen die Intensitätsabnahme der Karbonatbande mit steigenden Temperaturen erklären. Die Abnahme ist also nicht auf die Abnahme der CO_2 -Spezieskonzentration zurückzuführen, sondern basiert auf einer Abnahme der Besetzungsdichte des Grundzustandes von Karbonat mit steigender Temperatur, die sich proportional auf den Extinktionskoeffizienten auswirkt.

3.3.2. CO_2 in Dazitschmelze

Für die in-situ IR-spektroskopischen Messungen wurde CO_2 -haltiges Dazitglas in der Piston-Zylinder-Apparatur bei 25 kbar und 1600 °C mit einem Gehalt von 1,6 Gew. % CO_2 synthetisiert. Die Synthese basiert auf einer Dazitzusammensetzung (Tabelle 4), für die die Extinktionskoeffizienten für molekulares CO_2 und Karbonat bereits bestimmt sind. Bei 20 °C wurden

folgende integrierte molare Extinktionskoeffizienten für Dazitglas angegeben (Nowak et al., 2003):

Für molekulares CO_2 :

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} = 16000 \pm 1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Für Karbonat

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}} = 40100 \pm 2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Aufgrund der Zusammensetzung und dem NBO/T-Verhältnis von 0,1 ist CO_2 im Dazitglas sowohl als molekulares CO_2 als auch als Karbonat gelöst. In Abbildung 78 sind die Banden von molekularem CO_2 und von Karbonat deutlich im IR-Spektrum des CO_2 -haltigen Dazitglases erkennbar. Deutlich ist die Aufspaltung der Karbonatbande im abgeschreckten CO_2 -haltigen Dazitglas zu sehen. Sie beträgt etwa 140 cm^{-1} . Dies deutet auf eine Verzerrung der Karbonatgruppen innerhalb der Silikatstruktur des Glases hin.

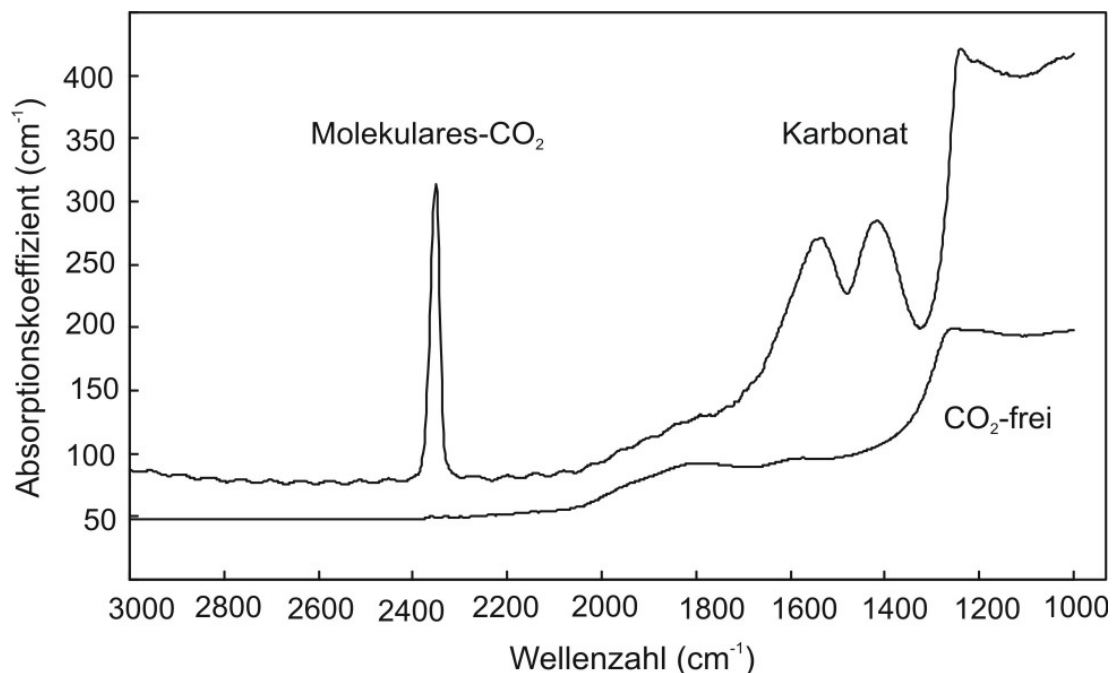


Abbildung 78: IR-Spektrum eines CO_2 -freien Dazitglases (Synthese bei 1 bar und 1600°C) und eines Dazitglases mit 1,6 Gew. % CO_2 (Synthese bei 25 kbar und 1600°C).

Bei einigen frühen Versuchen führte ein direktes Aufheizen von CO₂-haltigen Dazitglasbruchstücken in der DAC dazu, dass sich das Glas mit steigender Temperatur langsam bräunlich und über 500 °C vollständig schwarz verfärbte. Die Verfärbung entstand vermutlich durch eine Abscheidung von Graphit auf der Oberfläche der Glasbruchstücke mit steigender Temperatur.

Aus diesem Grund wurden die in der Metaldichtung der DAC geladenen CO₂-haltigen Dazitglasbruchstücke vor dem Aufheizen zu einem transparenten Block verpresst (Abbildung 79), um die Glasoberfläche zu minimieren. Dabei wurde eine mit Ir-Rh verstärkte Ir-Dichtung verwendet. Das pulverisierte CO₂-haltige Dazitglas wird durch ein kaltes Verpressen bei 20 °C und einem Druck über 100 kbar wieder transparent (Abbildung 79). Die DAC wurde nach dem Verpressen des CO₂-haltigen Dazitglases teilweise druckentlastet, um die Diamantstempel und die Metaldichtung bei einem Aufheizen nicht zu überlasten.

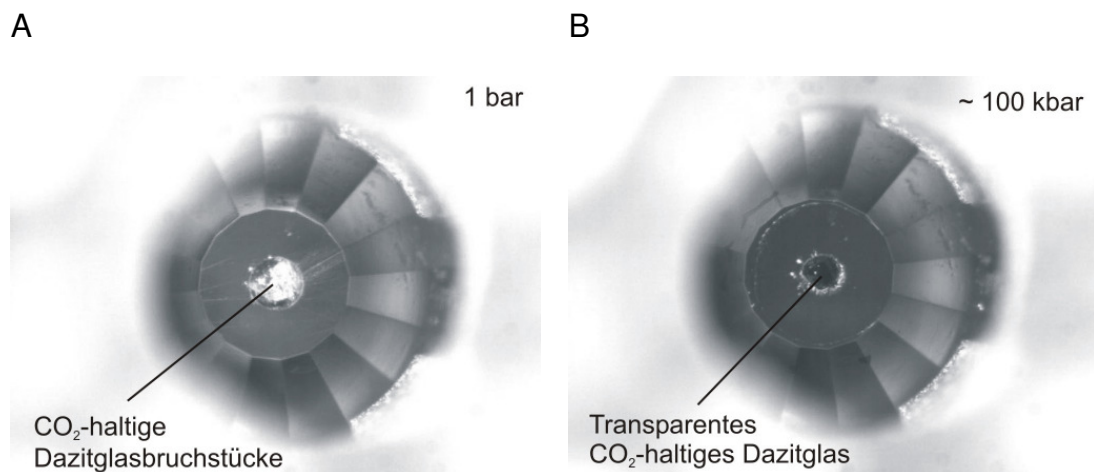


Abbildung 79: In-situ Verpressen von CO₂-haltigen Dazitglas. Blick durch den oberen Diamantstempel (Durchmesser: 0,7 mm) einer DAC bei 20 °C auf das CO₂-haltige Dazitglas.

Nach der partiellen Druckentlastung wurde das CO₂-haltige Dazitglas in der DAC IR-spektroskopisch gemessen. In Abbildung 80 zeigt sich, dass sich das IR-Spektrum des Glases nach dem Verpressen deutlich geändert hat.

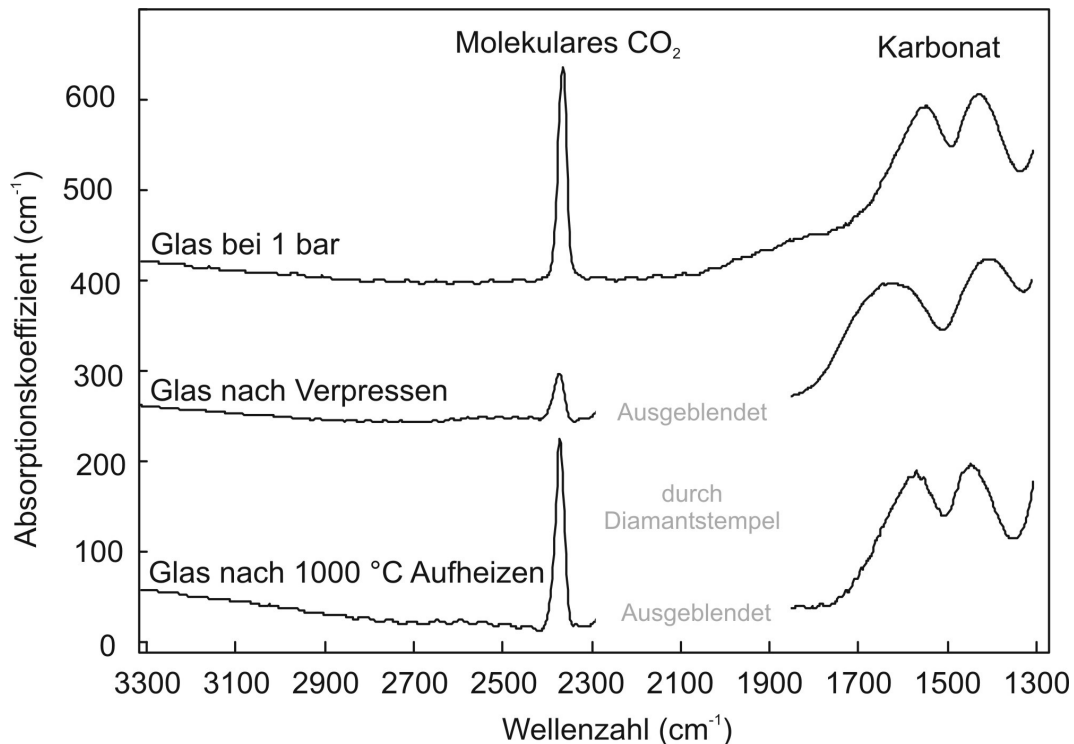


Abbildung 80: IR-Spektren von CO₂-haltigen Dazitgläsern bei 20 °C. Oben: Dazitglas bei 25 kbar und 1600 °C in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiert; Mitte: das gleiche Glas bei 20 °C in der DAC verpresst; Unten: das gleiche Glas in der DAC nach einem Aufheizen auf 1000 °C.

Die Intensität der Bande von molekularem CO₂ ist stark zurückgegangen, während sich auf der Hochfrequenzseite der Karbonatbande die Intensität erhöht hat. Durch ein Verpressen des CO₂-haltigen Glases bis auf über 100 kbar wurde molekulares CO₂ metastabil in Karbonat umgewandelt. Auch bei völliger Druckentlastung des Glases bei 20 °C in der DAC blieb dieser Zustand erhalten. Aus diesem Grund wurde das Glas bis auf 1000 °C aufgeheizt um mit dem Überschreiten der Glastransformationstemperatur T_G wieder ein Gleichgewicht herzustellen. Der Aufheizzyklus ist in Abbildung 81 gezeigt. Deutlich sind die irisierenden Bereiche an den Stellen in der Probenkammer bei 20 °C erkennbar, an denen der Glasbruch noch nicht vollständig verpresst wurde (Abbildung 81 A). Nur in diesen Bereichen kommt es beim Aufheizen zu einer leicht bräunlichen Verfärbung (dunkle Bereiche in Abbildung 81 B, C), während die übrigen Bereiche trotz des Aufheizens transparent bleiben.

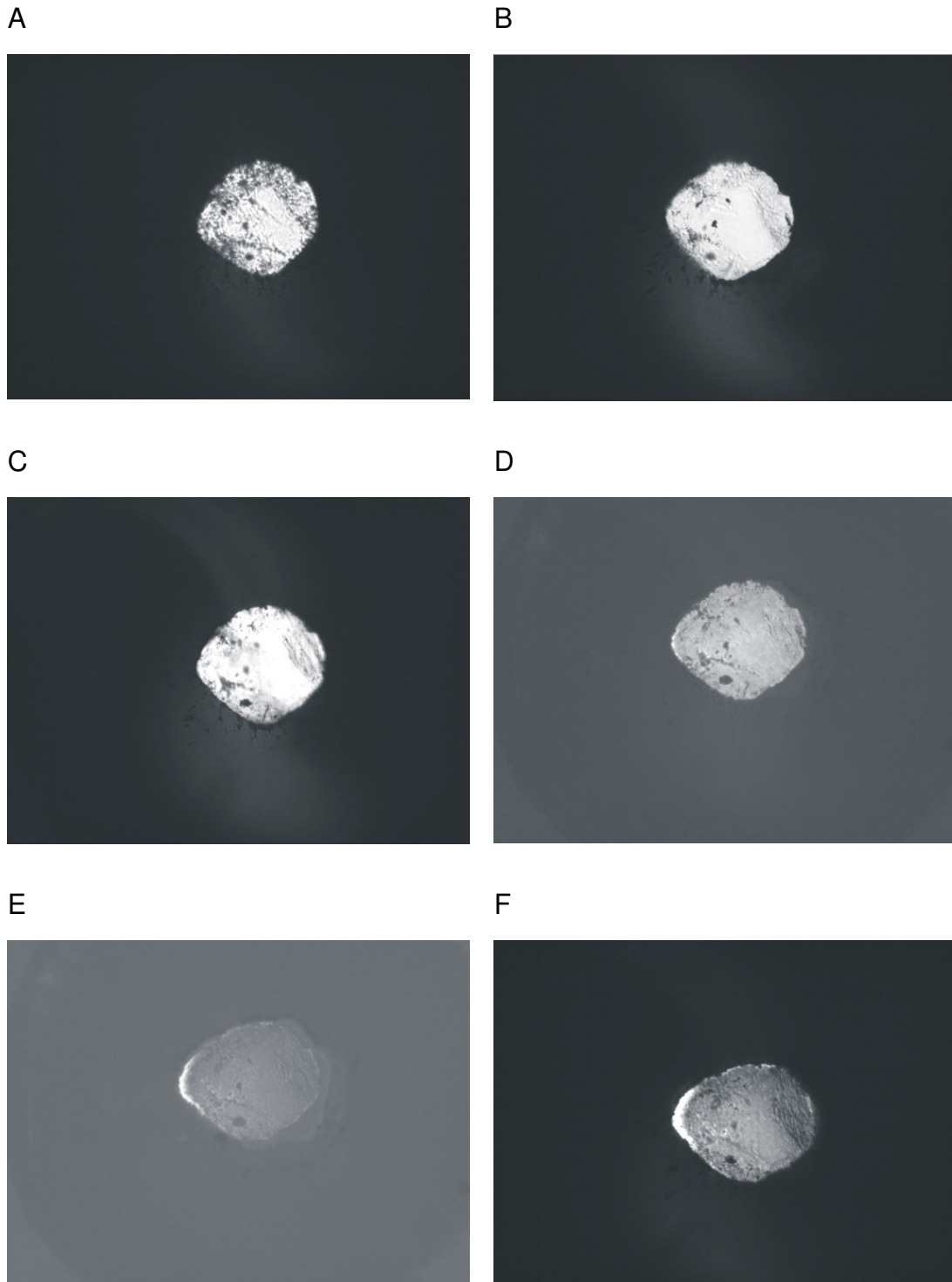


Abbildung 81: Durchlichtaufnahmen vom Aufheizen von CO_2 -haltigen Dazitglases (PZ75, 1,6 Gew. % CO_2) in einer DAC in verstärkter Ir-Dichtung, Durchmesser 160 μm : A: Verpresstes CO_2 -haltiges Glas bei 20 °C; B: bei 620 °C; C: bei 750 °C; D: bei 950 °C, E: bei 1000 °C; Verdunklung der Stempeloberfläche und helle noch nicht umgewandelte Oberfläche des durch Bewegung der Dichtung freigelegten Bereiches der Diamantstempel, F: nach Aufheizen und vor in-situ Messung bei 20 °C.

Beim Aufheizen kommt es ab 850 °C zu einer gleichmäßigen dunklen Verfärbung (Abbildung 81 D). Jedoch ist diese Verfärbung nicht auf eine Reaktion in der CO₂-haltigen Dazitschmelze selbst zurückzuführen. In Abbildung 81 E wird gezeigt, dass bei 1000 °C die Fläche der Diamantstempel, die im direkten Kontakt zur CO₂-haltigen Schmelze steht, durch die Deformation der Metaldichtung größer wird. Die neu gebildete Kontaktfläche der Diamantstempel ist durch den kurzen Kontakt mit der Schmelze transparent und erscheint dadurch hell, da die Schmelze selbst auch transparent ist (Abbildung 81 E, F). Es muss also im Kontaktbereich der Diamantstempel zur CO₂-haltigen Schmelze zu einer begrenzten Umwandlung von Diamant in Graphit gekommen sein, die zu der Verfärbung geführt hat. Die Reaktion erfolgte hierbei vermutlich erst, nachdem T_G des CO₂-haltigen Glases überschritten wurde und eine CO₂-haltige Schmelze vorhanden war. Möglicherweise hat das molekulare CO₂ in der Schmelze einen katalytischen Effekt auf die Umwandlung von Diamant in Graphit, da beim Kontakt der Diamanten mit Alkalisilikatschmelze keine Graphitisierung beobachtet wurde.

Die IR-Messung der Probe nach dem Aufheizen auf 1000 °C ist in Abbildung 80 dargestellt. Das metastabil in Karbonat umgewandelte molekulare CO₂ wurde wieder zurückgebildet. Dabei wurde das ursprüngliche Verhältnis zwischen molekularem CO₂ und Karbonat nahezu wieder hergestellt. Beim Überschreiten von T_G wandelte sich also das bei hohem Druck metastabil gebildete Karbonat wieder in molekulares CO₂ um.

Nachdem das Gleichgewicht zwischen molekularem CO₂ und Karbonat im Dazitglas mit der Überschreitung der Glastransformationstemperatur T_G wieder hergestellt wurde, folgten in-situ Synchrotron-IR-spektroskopische Messungen bis über 1000 °C. Aufgrund der vorangegangenen Verfärbung der Diamantstempel wurde die Aperturblende auf den Bereich der Probenkammer fokussiert, bei dem die Diamantstempel noch weitestgehend transparent geblieben sind (Abbildung 81 F). Eine störende Absorption des IR-Strahls wurde so vermieden.

Nach dem in-situ Versuch wurde bei der Probenuntersuchung festgestellt, dass es beim Abkühlen von 1000 °C in der CO₂-haltigen Dazitschmelzzusammensetzung vereinzelt zur Kristallisation von maximal 1 - 2 µm großen Kristallen gekommen ist. Im Kristallisationsbereich kam es dabei gleichzeitig zur Bildung von 1 µm großen Gasblasen (Abbildung 82). Die Bildung einer separaten CO₂-Gasphase im Kristallisationsbereich der CO₂-haltigen Dazitschmelze ist auf eine durch die Kristallisation verursachte drastische Änderung der Schmelzzusammensetzung zurückzuführen, die zu einer Verringerung der CO₂-Löslichkeit in der Schmelze und damit zu einer Entgasung führte. Aus diesem Grund wurden die bei der Abkühlung gemessenen Spektren nicht in die Untersuchung einbezogen, da sich die Schmelzzusammensetzung und damit die CO₂-Löslichkeit und CO₂-Speziation unreproduzierbar geändert haben.

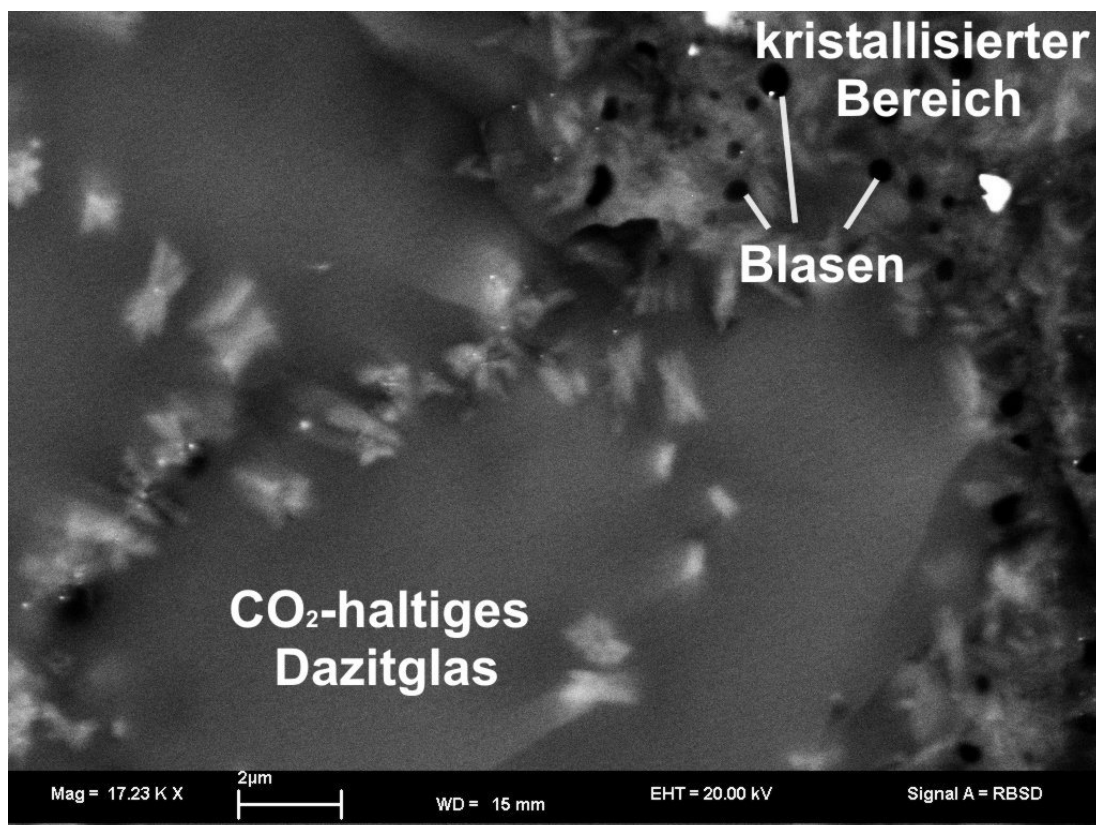


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopisches Bild von CO₂-haltigem Dazitglas nach dem Hochtemperatur in-situ Versuch A1D. Die Kristallisation und Blasenbildung erfolgten beim Abkühlen der CO₂-haltigen Schmelze.

Vor dem in-situ Aufheizen wurde über die druckabhängige Bandenposition von molekularem CO₂ ein Druck von 41 ± 5 kbar in der Probenkammer der DAC bei 20 °C bestimmt.

Nach dem Experiment wurde die Probendicke mit 61 ± 1 µm bestimmt. Um jedoch die Probendicke während des in-situ Aufheizens normieren zu können, musste überprüft werden, ob die ursprüngliche Dicke vor dem Experiment mit der am Ende des Experiments bestimmten Probendicke übereinstimmt oder ob es durch ein Nachgeben der Metaldichtung zu einer Verringerung der Probendicke gekommen ist.

Die ursprüngliche Dicke der Probe in der Diamantzelle zu Beginn der Hochtemperaturmessreihe wurde über einen Vergleich der gemessenen Extinktion von molekularem CO₂ und Karbonat bei 20 °C vom Glas in der DAC mit dem Spektrum eines doppelseitig polierten Plättchens des verwendeten CO₂-haltigen Dazitglases mit bekannter Probendicke berechnet. Demnach muss das CO₂-haltige Dazitglas zu Beginn dieses in-situ Experiments eine Dicke von 70 ± 2 µm gehabt haben. Weil die Metaldichtung vorher bereits schon durch ein Aufheizen auf über 600 °C und über 1000 °C stabilisiert worden ist, wurde angenommen, dass die Probendicke bis 1000 °C mit 70 µm etwa konstant blieb und dass erst während der Messung bei 1000 °C die Reduktion auf 61 µm erfolgte.

Die in-situ IR-Spektren sind in Abbildung 83 gezeigt. Die Spektren zeigen, dass die Bande von molekularem CO₂ bis zur maximalen Temperatur von 1000 °C immer klar und deutlich erkennbar bleibt. Bis 700 °C nimmt sowohl die Intensität der Bande von molekularem CO₂ als auch die Bande von Karbonat systematisch ab. Von 700 °C auf 800 °C nimmt jedoch die Intensität der aufgespalteten Karbonatbande deutlich stärker ab als vorher und ist bei der maximalen Temperatur von 1000 °C kaum noch erkennbar. Korrespondierend nimmt die Intensität der Bande von molekularem CO₂ über 700 °C dagegen an Intensität zu. Bei 800 °C ändert sich also durch die Gleichgewichtsreaktion zwischen molekularem CO₂ und Karbonat die CO₂-Speziation in der Dazitschmelze.

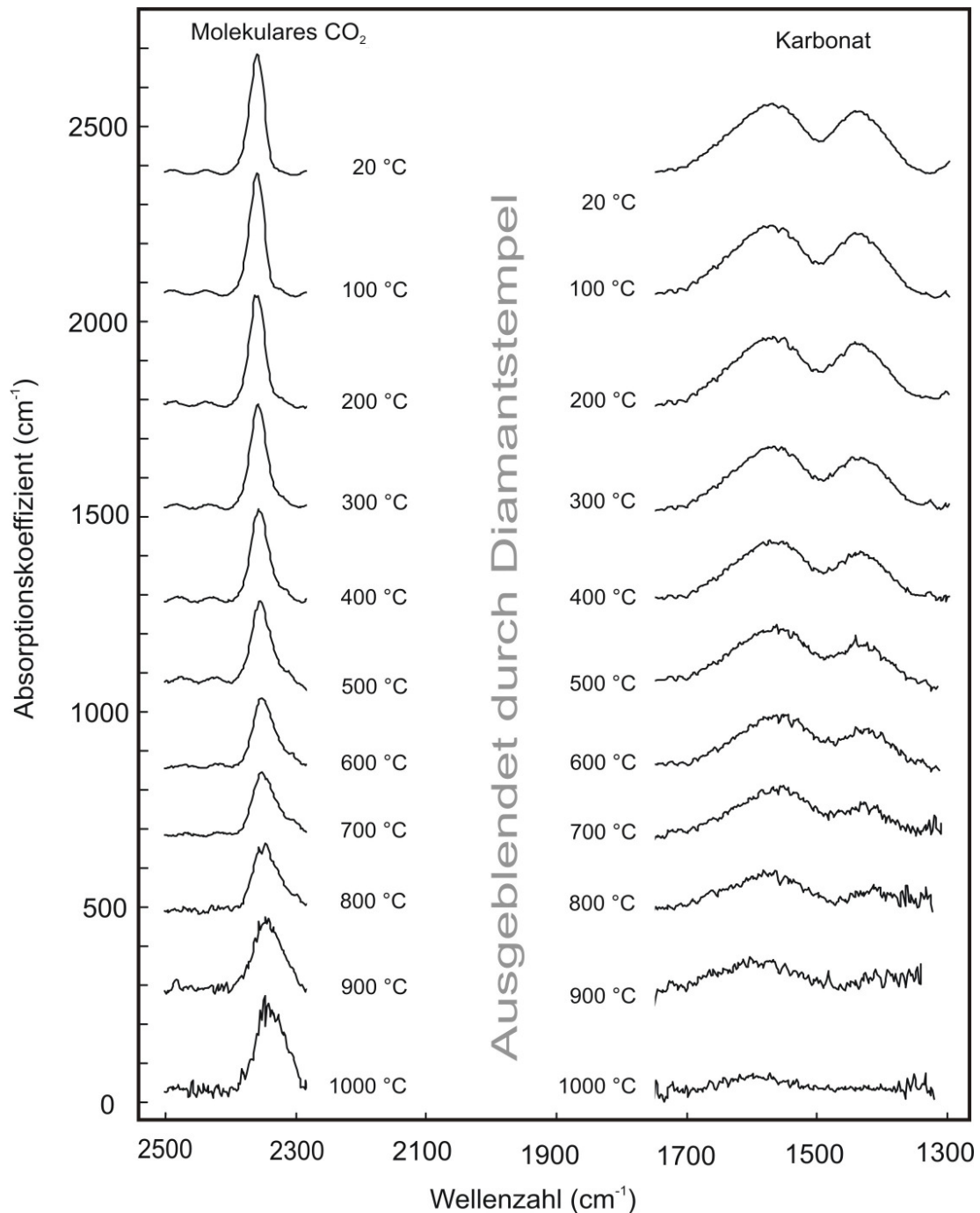


Abbildung 83: Hochtemperatur in-situ IR-Spektren (Synchrotron-Quelle ANKA, Karlsruhe) von Dazitschmelze mit 1,6 Gew. % CO_2 normiert auf 1 cm Probendicke (Messung A1D; Probendicke 70 μm).

Die systematische Abnahme der Intensität der Bande von molekularem CO_2 und Karbonat bis 700 °C, wie sie auch bei den anderen untersuchten Schmelzzusammensetzungen zu beobachten ist, kann auf die Abnahme der Besetzungsdichte des Schwingungsgrundzustandes von Karbonat und molekularem CO_2 mit ansteigender Temperatur zurückgeführt werden. Hingegen sind die Änderungen ab 800 °C, bei der die Intensität von

Karbonat stärker abnimmt als zuvor und die Intensität der Bande von molekularem CO_2 korrespondierend zunimmt, nicht auf die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten zurückzuführen.

Der molare Extinktionskoeffizient in Dazitglas bei 20 °C ist für molekulares CO_2 16000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und für Karbonat 40100 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (Nowak et al., 2003). Mit diesen Extinktionskoeffizienten lassen sich die temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten für molekulares CO_2 und Karbonat über die Boltzmann-Verteilung (Gleichung 8) berechnen (Abbildung 84).

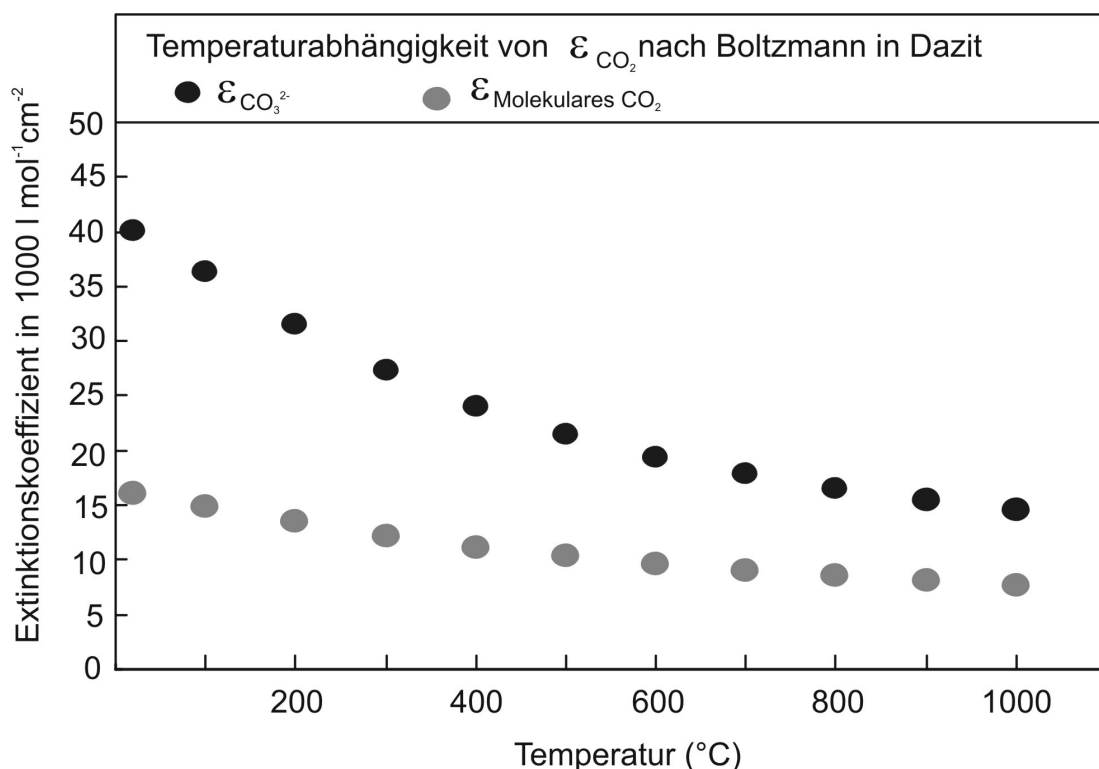


Abbildung 84: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von molekularem CO_2 und Karbonat in Dazit. Extinktionskoeffizienten bei 20 °C von Nowak et al. (2003).

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten kann auch aus den in-situ Messungen bestimmt werden, wenn man annimmt, dass die Konzentration von molekularem CO_2 und Karbonat bis zur Glastransformationstemperatur von etwa 700 °C konstant bleiben. Diese Daten können mit den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten verglichen werden. In Abbildung 85 und Abbildung 86 ist dieser Vergleich illustriert. Während die gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten für

molekulares CO_2 bis 700 °C mit den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten nahezu übereinstimmen (Abbildung 85), sind die für Karbonat gemessenen Werte von ϵ bis 800 °C deutlich größer, als die über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werte für ϵ (Abbildung 86).

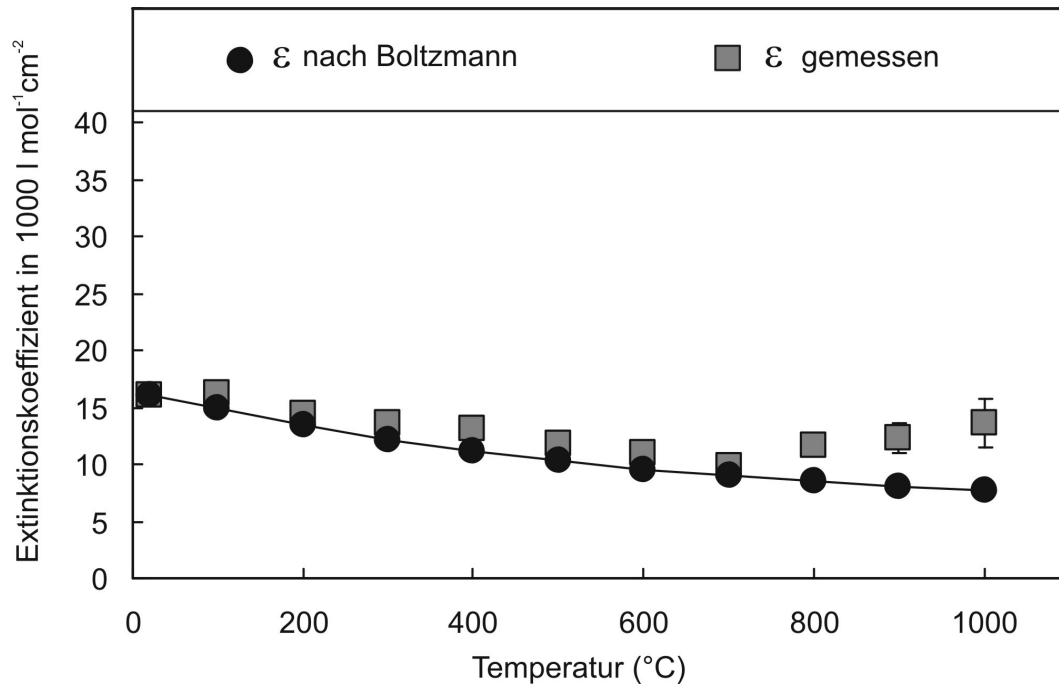


Abbildung 85: Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ für molekulares CO_2 in Dazitschmelze (Experiment A1D mit Synchrotron-IR): über Boltzmann-Verteilung berechneten Werte von ϵ (schwarze Punkte); gemessenen Werten für ϵ (graue Kästchen). Die Abweichung oberhalb 700 °C beruht auf Änderungen in der Speziation in der Schmelze.

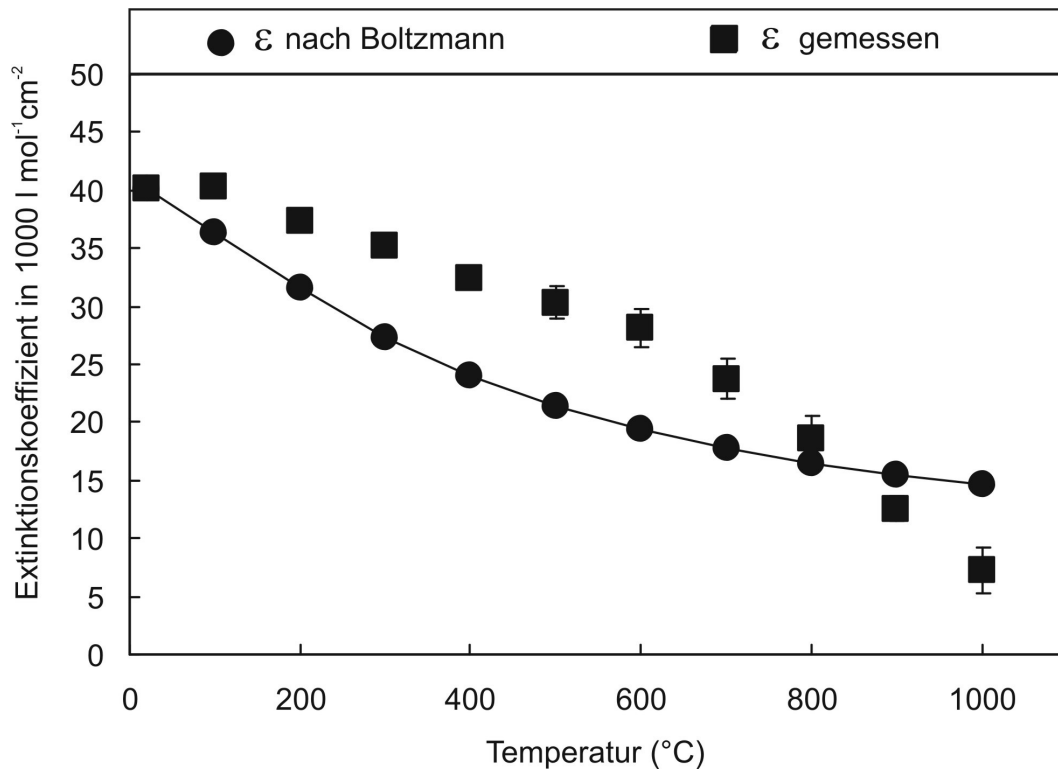


Abbildung 86: Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat in Dazitschmelze (Experiment A1D mit Synchrotron-IR): über Boltzmann-Verteilung berechneten Werte von ϵ (schwarze Punkte) gemessenen Werten für ϵ (schwarze Kästchen).

Die Berechnungen der Besetzungsdichte von Schwingungsniveaus beruhen jedoch auf der Annahme, dass sich sowohl CO_2 als auch CO_3^{2-} als isolierte Moleküle verhalten, so dass nur innere Schwingungen angeregt werden, mit vernachlässigbarer Wechselwirkung mit der Silikatmatrix. Während dies für molekulares CO_2 offenbar eine gute Annahme ist, ist die Karbonatgruppe wahrscheinlich stärker an das Silikatnetzwerk des Glases gebunden. Es ist daher denkbar, dass die Schwingungen der Karbonatgruppe gekoppelt sind mit Gitterschwingungen niedriger Energie der Silikatstruktur. Es wurde daher eine modifizierte Berechnung der Besetzungsdichten in Karbonat durchgeführt mit der Annahme, dass noch zwei weitere Schwingungsniveaus niedriger Energie vorhanden sind. Berücksichtigt man mögliche zusätzlich auftretende Schwingungsniveaus im Niederfrequenzbereich bei Karbonat und fügt zwei zusätzliche Schwingungsfrequenzen bei 50 und 20 cm^{-1} ein, stimmen die gemessenen Werte bis 700 °C nun mit den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten gut überein. Dies ist in Abbildung 87 gezeigt.

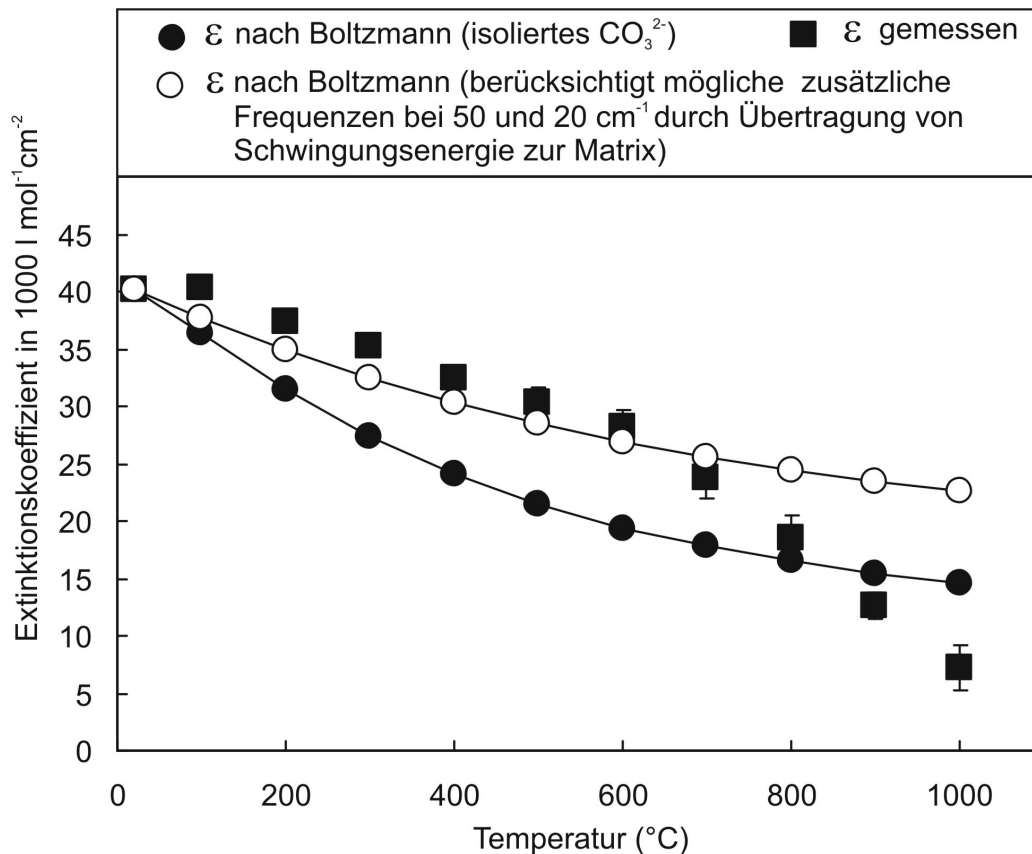


Abbildung 87: Einfluss von zusätzlich vorhandenen Schwingungsniveaus auf die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten für Karbonat in Dazitschmelze.

Über 700 °C weichen die Werte jedoch auch hier deutlich von der Kurve ab. Dies ist jedoch über eine reale Abnahme der Karbonatspezieskonzentration in der Dazitschmelze oberhalb von T_G erklärbar.

Die Konzentrationen von molekularem CO_2 und von Karbonat in der Schmelze wurden mit Hilfe der in Abbildung 85 und Abbildung 87 gezeigten molaren Extinktionskoeffizienten nach Boltzmann berechnet. In Abbildung 88 sind die Spezieskonzentrationen von molekularem CO_2 und Karbonat sowie die Summe als Gesamtkonzentration $\text{CO}_{2(\text{gesamt})}$ dargestellt. Bei Temperaturen bis 600 °C bleiben die Konzentrationen von molekularem CO_2 und Karbonat im Dazitglas nahezu unverändert. Jedoch nimmt die Karbonatkonzentration zwischen 700 auf 1000 °C in der Dazitschmelze deutlich ab, während der Gehalt an molekularem CO_2 in der Schmelze zunimmt. Die Gesamtkonzentration von CO_2 bleibt indes im Rahmen des Fehlers über den gesamten Temperaturbereich gleich (Abbildung 88).

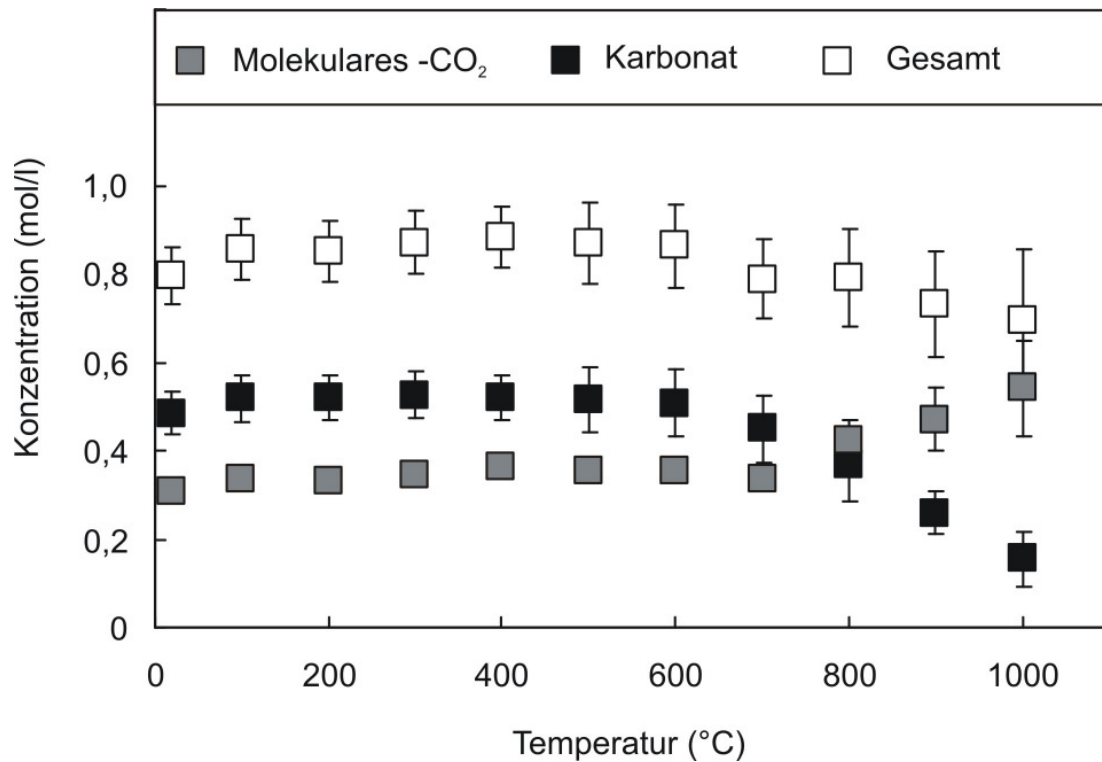


Abbildung 88: Spezieskonzentrationen von molekularem CO₂ und Karbonat in Dazitschmelze.

Die berechneten CO₂-Spezieskonzentrationen wurden verwendet, um die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ (Gleichung 1) in Dazitschmelzzusammensetzung als Funktion der Temperatur über die Gleichung 3 zu berechnen. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Abbildung 89 gezeigt.

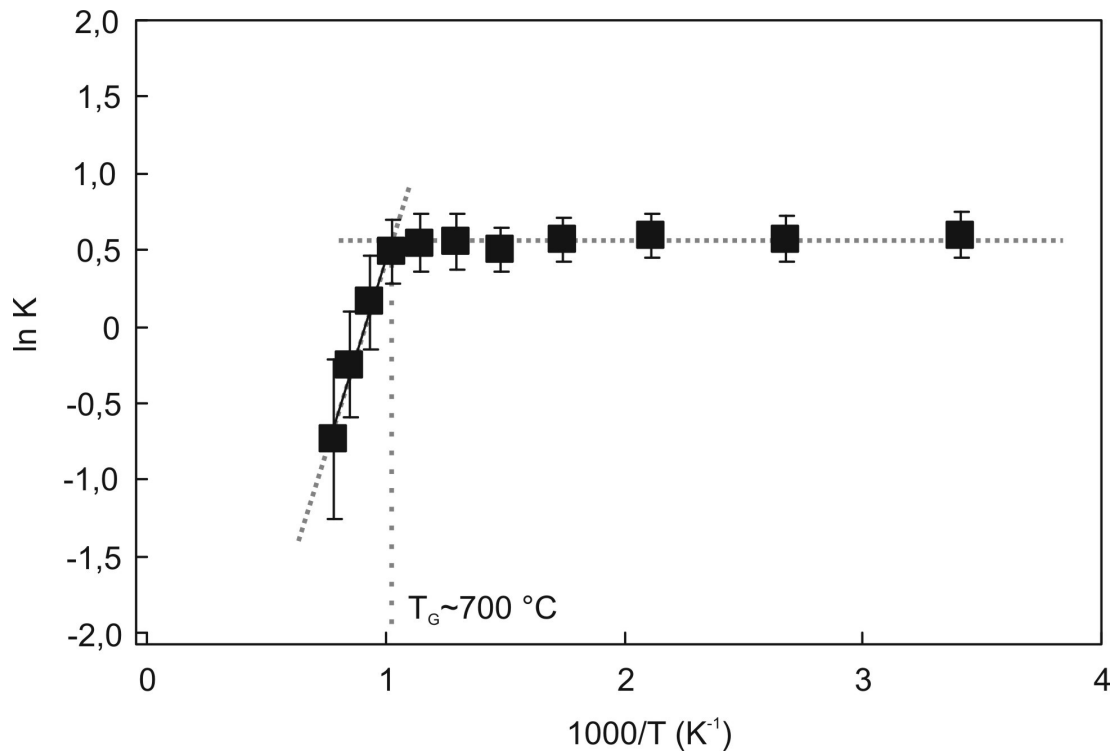


Abbildung 89: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K der Speziesreaktion $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ in Dazitschmelze. Unterhalb der Glastransformationstemperatur T_G bei etwa 700°C ist die CO_2 -Speziation konstant.

Im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1000°C lassen sich für die Dazitschmelze die Reaktionsenthalpie ΔH und Reaktionsentropie ΔS über die lineare Regressionsfunktion berechnen:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

So ergeben sich für die Dazitschmelze folgende Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie:

$$\Delta H = -42 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -38 \pm 14 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Da die Spezieskonzentrationen über die integrierten molaren Absorptionskoeffizienten berechnet wurden, dessen Werte durch ein starkes Rauschen bei hohen Temperaturen beeinflusst werden, sind die Fehler relativ hoch. Die von Nowak et al. (2003) an getemperten Dazitgläsern bestimmten Werte für die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie

liegen mit $\Delta H = -29 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und mit $\Delta S = -32 \pm 3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen. Die an den getemperten Gläsern bestimmten Werte für die Reaktionsenthalpie ΔH^0 und Reaktionsentropie ΔS^0 werden zudem als Mindestwerte angegeben (Nowak et al., 2003). Die statistischen Fehler der Messungen an getemperten Gläsern sind geringer, die möglichen systematischen Fehler aufgrund der Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von T_G aber viel größer.

Die in-situ IR-spektroskopischen Hochtemperaturmessungen CO_2 -haltiger Dazitschmelze bestätigen damit im wesentlichen Ergebnisse an getempertem CO_2 -haltigem Dazitglas (Nowak et al., 2003). Die CO_2 -Speziesreaktion (Gleichung 1) verschiebt sich mit steigender Temperatur zu mehr molekularem CO_2 . Damit verhält sich die CO_2 -Speziation genau entgegengesetzt zu der H_2O -Speziation, die sich mit steigender Temperatur zu mehr OH-Gruppen verschiebt (Shen und Keppler, 1995). Die beobachtete CO_2 -Speziation in der Dazitschmelze steht auch im Gegensatz zu bisherigen Ergebnissen an Albit- und Jadeitschmelzzusammensetzung (Stolper et al., 1987; Brooker et al., 1999), bei denen vermutet wurde, dass sich die CO_2 -Speziation mit steigender Temperatur zum Karbonat hin verschiebt.

Wenn angenommen wird, dass die Bandenverschiebungen von Karbonat als Funktion des Druckes und der Temperatur additiv sind, lassen sich die Drücke in der DAC während des Hochtemperaturexperiments über einzeln bestimmte Verschiebungsraten der Karbonatbande als Funktion von Druck und als Funktion der Temperatur im in-situ IR-Spektrum rekonstruieren.

Jedoch eignen sich die für Dazitglas bestimmten Verschiebungsraten der Karbonatbande bei 20 °C als Funktion des Druckes vermutlich nicht für eine Druckabschätzung, da diese durch die druckinduzierte Neubildung von metastabilem Karbonat aus molekularem CO_2 beeinflusst wurden. Bei der Verwendung der Verschiebungsrate der Karbonatbande ν_{3a} von $0,20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, die bei der Kompression von Dazitglas ermittelt wurde, erscheinen die resultierenden Drücke zu hoch (bei 500 °C bereits 200 kbar). Aus diesem Grund wurden zur Berechnung der Drücke über die Gleichung 7 näherungsweise die gemessenen Werte für $dv/dT = -0,663 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ und $dv/dp = 0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ des Alkalisilikatsystems verwendet. In Abbildung 90

ist der sich so ergebende Druckverlauf während des in-situ Experiments A1D mit schwarzen Kästchen gezeigt. Es wird dabei ein systematischer Fehler von etwa 25 % angenommen. Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C ließ sich die Bandenposition ν_{3a} von Karbonat in der Dazitschmelze aufgrund der geringen Intensität nicht mehr klar bestimmen, so dass die Druckabschätzung hier nur bis 700 °C erfolgt ist.

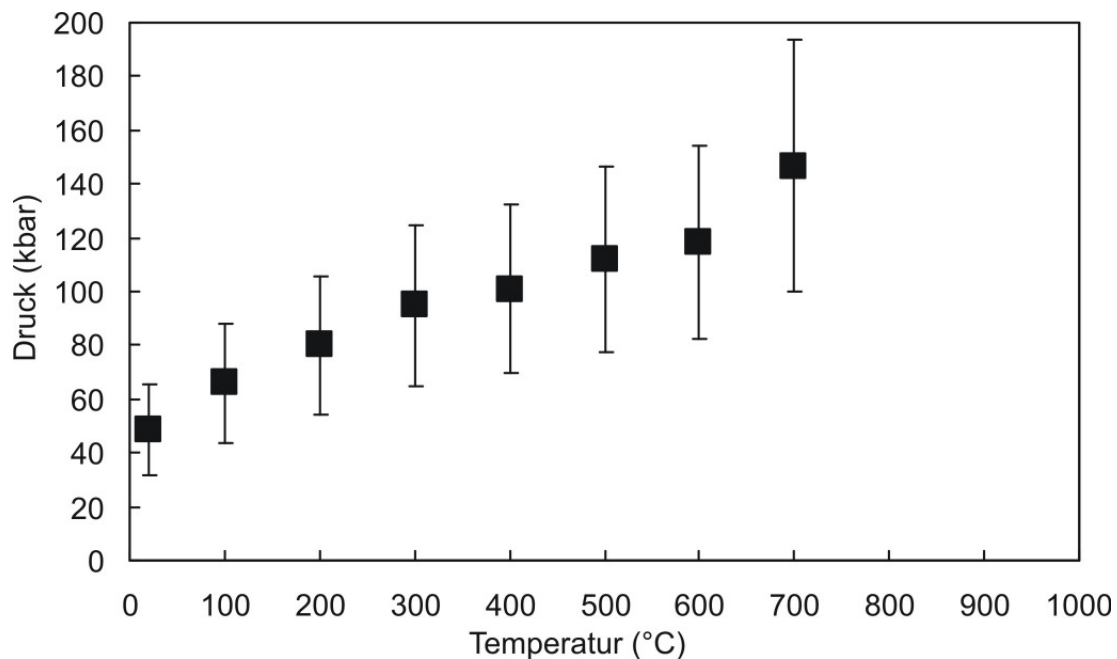


Abbildung 90: Druckverlauf in der DAC während des in-situ Versuchs A1D mit CO₂-haltiger Dazitschmelze (Synchrotron-Quelle ANKA, Karlsruhe) bestimmt über die druck- und temperaturabhängige Position der Karbonatbande ν_{3a} .

3.3.3. CO₂ in Phonolitschmelze

Neben Alkalisilikat- und Dazitschmelze wurde für in-situ Messungen der CO₂-Speziation auch eine Phonolitschmelze verwendet. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 aufgeführt. Das Phonolitglas wurde mit 0,92 Gew. % CO₂ in der Piston-Zylinder-Apparatur bei 22 kbar und 1600 °C synthetisiert. Aufgrund der Zusammensetzung ist CO₂ in dem Phonolitglas sowohl in Form von molekularem CO₂ als auch in Form von Karbonat gelöst. Dies ist im IR-Spektrum des CO₂-haltigen Phonolitglases erkennbar (Abbildung 91).

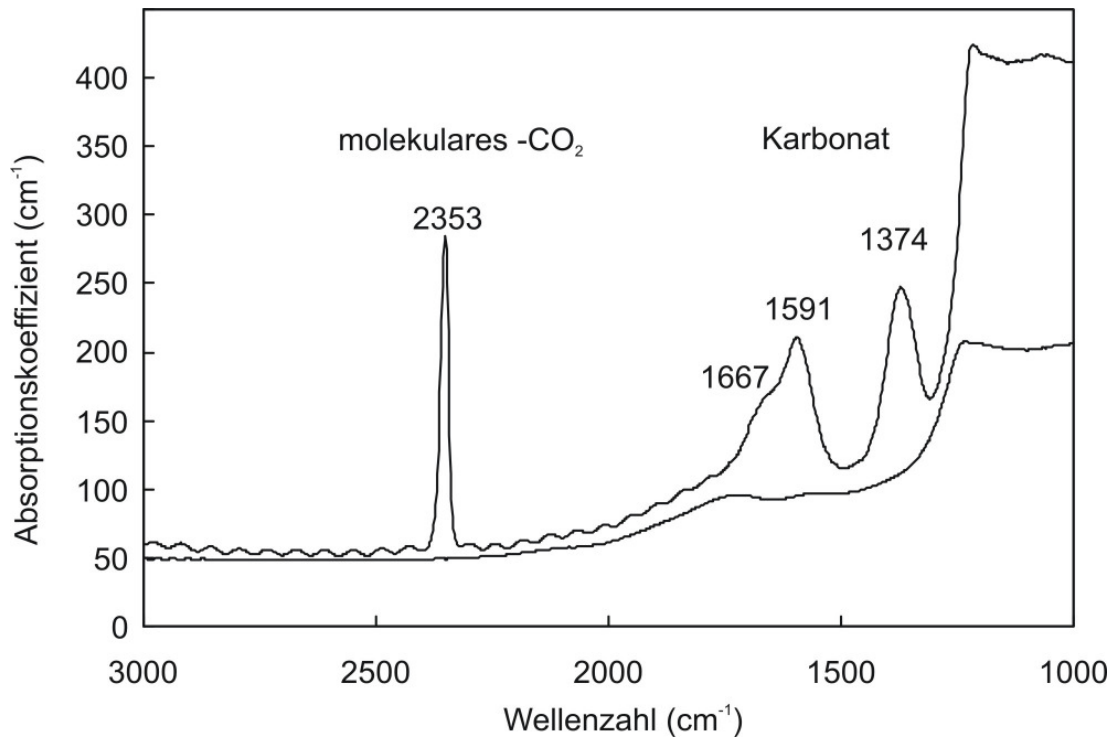


Abbildung 91: IR-Spektren von CO₂-freiem Phonolitglas (Synthese bei 1 bar und 1600 °C) und von Phonolitglas mit 0,96 Gew. % CO₂ (Synthese bei 22 kbar und 1600 °C).

Deutlich ist die Aufspaltung der Karbonatbande zu sehen. Bei der Karbonatbande mit der höheren Wellenzahl befindet sich zusätzlich eine Bande, die nur als Schulter erkennbar ist. Diese zusätzliche Bande hoher Wellenzahl wird durch eine stärker verzerrte Karbonatgruppe innerhalb des Glases verursacht. In Albitglas werden ebenfalls zwei unterschiedlich stark verzerrte Karbonatgruppen für derartige zwei Banden mit hoher Wellenzahl verantwortlich gemacht (Stolper et al., 1987).

Die Karbonatbande mit niedriger Wellenzahl liegt nahe an der Absorption durch die fundamentalen Si-O Schwingungen im Phonolitglas. Wenn sich die Karbonatbande bei den Hochtemperaturmessungen zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt wird eine Separation der Karbonatbande von der Absorption des Glases beziehungsweise der Schmelze schwierig. Bei den übrigen Schmelzzusammensetzungen ist dieses Problem nicht so schwerwiegend, so dass eine Untergrundkorrektur ohne weiteres möglich ist. Aus diesem Grund musste neben der in-situ Messung des CO₂-haltigen Phonolitglases auch eine in-situ Messung von CO₂-freiem Phonolitglas unter

den gleichen Bedingungen erfolgen, um eine gute Untergrundkorrektur zu gewährleisten.

Nachdem das CO₂-haltige Phonolitglas in die DAC geladen und zu einem transparenten Block verpresst wurde, zeigte das gemessene IR-Spektrum nach einer Dekompression kein molekulares CO₂ mehr (Abbildung 92). Durch einen Druck von über 100 kbar wurde im Glas gelöstes molekulares CO₂ vollständig in Karbonat umgewandelt. Eine Dekompression änderte an diesem Zustand nichts. Dies wurde in gleicher Weise auch bei CO₂-haltigem Dazitglas beobachtet.

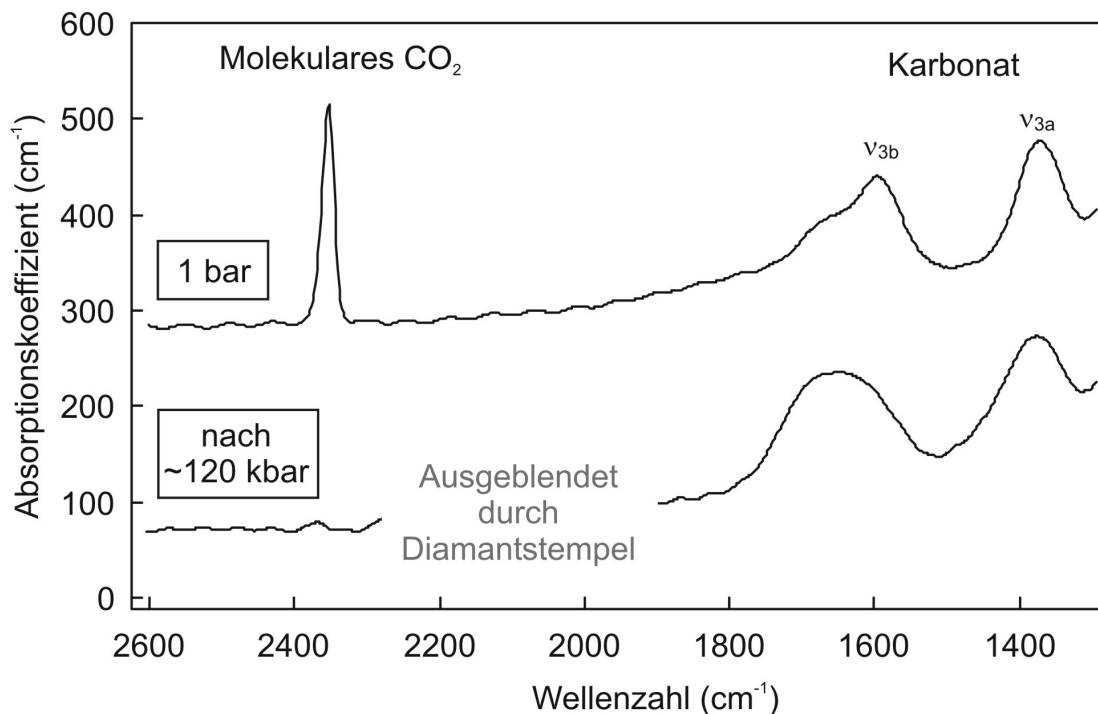


Abbildung 92: IR-Spektren von CO₂-haltigen Phonolitgläsern bei 20 °C. In Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiertes Glas bei 1 bar (oben) und gleiches Glas bei 20° C kalt in der DAC verpresst (unten).

Deutlich ist in Abbildung 92 erkennbar, wie die Bande von molekularem CO₂ nahezu vollständig verschwunden ist, während die Schulter auf der Hochfrequenzseite der Karbonatbande ν_{3b} entsprechend an Intensität zugenommen hat. Dieser metastabile Zustand kann nur über ein Aufheizen des CO₂-haltigen Glases über die Glastransformationstemperatur T_G wieder in einen Gleichgewichtszustand überführt werden. Aus diesem Grund wurde

das kalt verpresste Glas in der DAC für die folgenden in-situ Synchrotron-IR-spektroskopischen Messungen auf über 950 °C aufgeheizt.

In Abbildung 93 ist ein Aufheizen des CO₂-haltigen Phonolitglases in einer Stempelzelle zu sehen. Das bei 20 °C verpresste CO₂-haltige Phonolitglas ist in Abbildung 93 A zu sehen. Der große Druck in der DAC während des Aufheizens wird in der Vergrößerung des Probenkammerdurchmessers deutlich. Ehemalige Glasbruchstücke werden mit steigender Temperatur an den Rändern dunkel, was auf eine Abscheidung von Graphit auf deren Oberfläche hindeutet (Abbildung 93 B, C). Dies wurde auch beim Aufheizen von CO₂-haltigem Dazitglas beobachtet. Durch das Aufheizen steigt der Druck in der DAC weiter an und die verstärkte Ir-Dichtung wird aufgrund der geringen Kompressibilität der Probe zur Seite geschoben (Abbildung 93 D,E,F). Über 800 °C kommt es zu einer Reaktion (Abbildung 93 F), bei der die Diamantstempelflächen beginnen sich dunkel zu färben. Hier kommt es zu einer Graphitisierung der unmittelbar im Kontakt zur Probe stehenden Diamantstempeloberfläche. Durch die Deformation der Dichtung wird die Kontaktfläche des Diamantstempels zur Probe immer größer, wobei die neu freigelegten Bereiche der Diamantstempel durch den zeitlich kurzen Kontakt mit der Probe noch durchscheinend sind (Abbildung 93 F). Das zeigt, dass die CO₂-haltige Phonolitschmelze bei 900 °C transparent ist. Wäre molekulares CO₂ und Karbonat in der Phonolitschmelze zu reinen Kohlenstoff reduziert worden, wäre die Schmelze in diesem Fall bereits dunkel oder schwarz verfärbt. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bei der CO₂-haltigen Dazitschmelze gemacht. Vermutlich katalysiert das molekulare CO₂ in der Schmelze die Umwandlung des Diamanten zu Graphit.

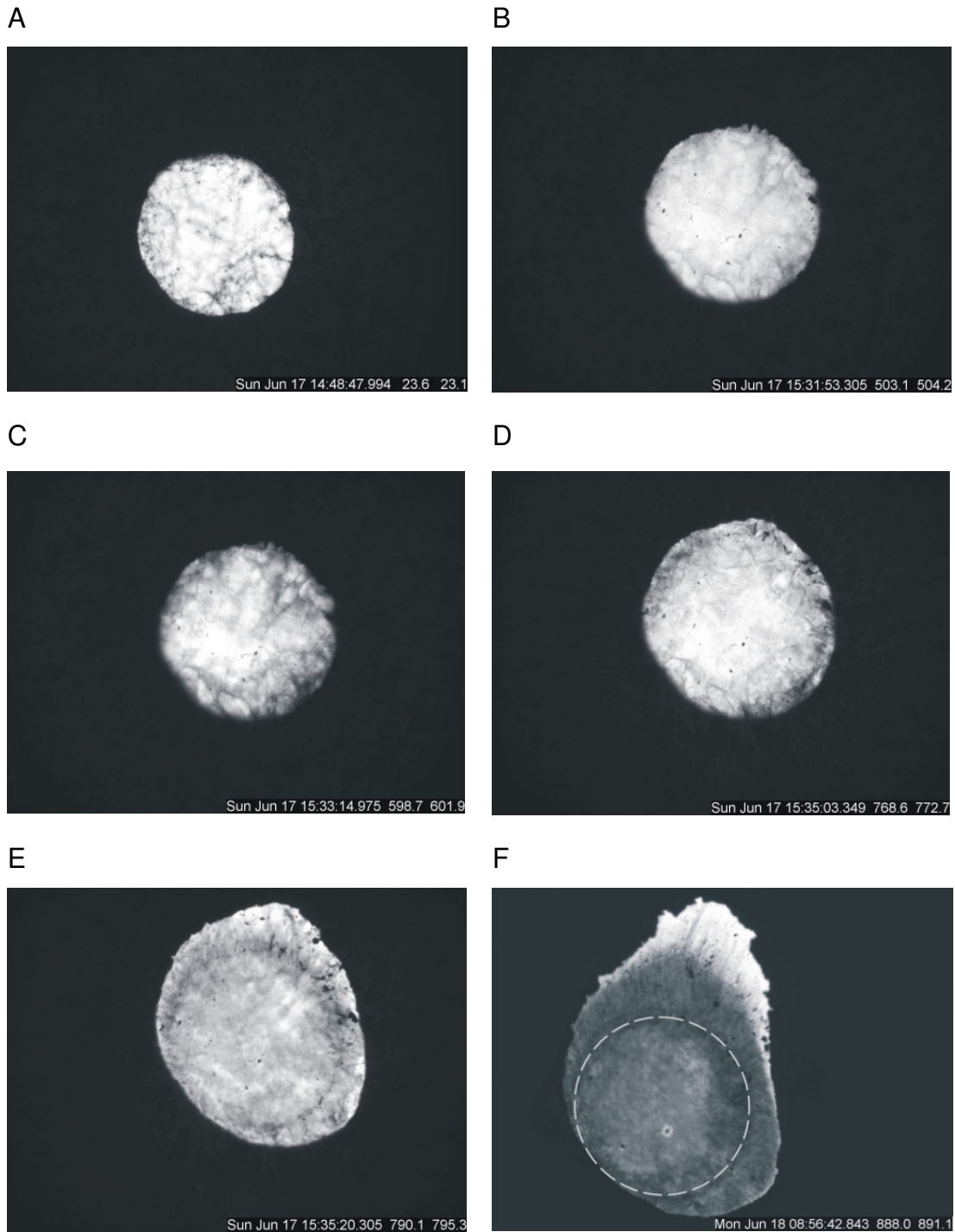


Abbildung 93: Durchlichtaufnahmen vom in-situ Aufheizen eines CO₂-haltigen Phonolitglases (PZ76, 0,96 Gew. % CO₂) in der 250 µm Bohrung einer Ir-Rh verstärkten Ir-Dichtung einer DAC: A: Verpresstes CO₂-haltiges Glas bei 23 °C; B: bei 500 °C; C: bei 600 °C; D: 770 °C, E: bei 800 °C, F: Erneutes Aufheizen bis über 900 °C, Verformung der Metall dichtung und ursprünglicher Durchmesser (gestrichelt). Umwandlung der Diamantstempeloberfläche in Graphit und helle noch nicht umgewandelte Oberfläche des gerade freigelegten Bereiches der Diamantstempel. Die CO₂-haltige Schmelze ist transparent.

Nachdem Abkühlen wurde vor den eigentlichen in-situ spektroskopischen Messungen bei 20 °C erneut ein IR-Spektrum gemessen (Abbildung 94). Die Dicke der Probe wurde aus den gemessenen IR-Absorptionen von molekularem CO₂ und Karbonat mit $73 \pm 2 \mu\text{m}$ bestimmt.

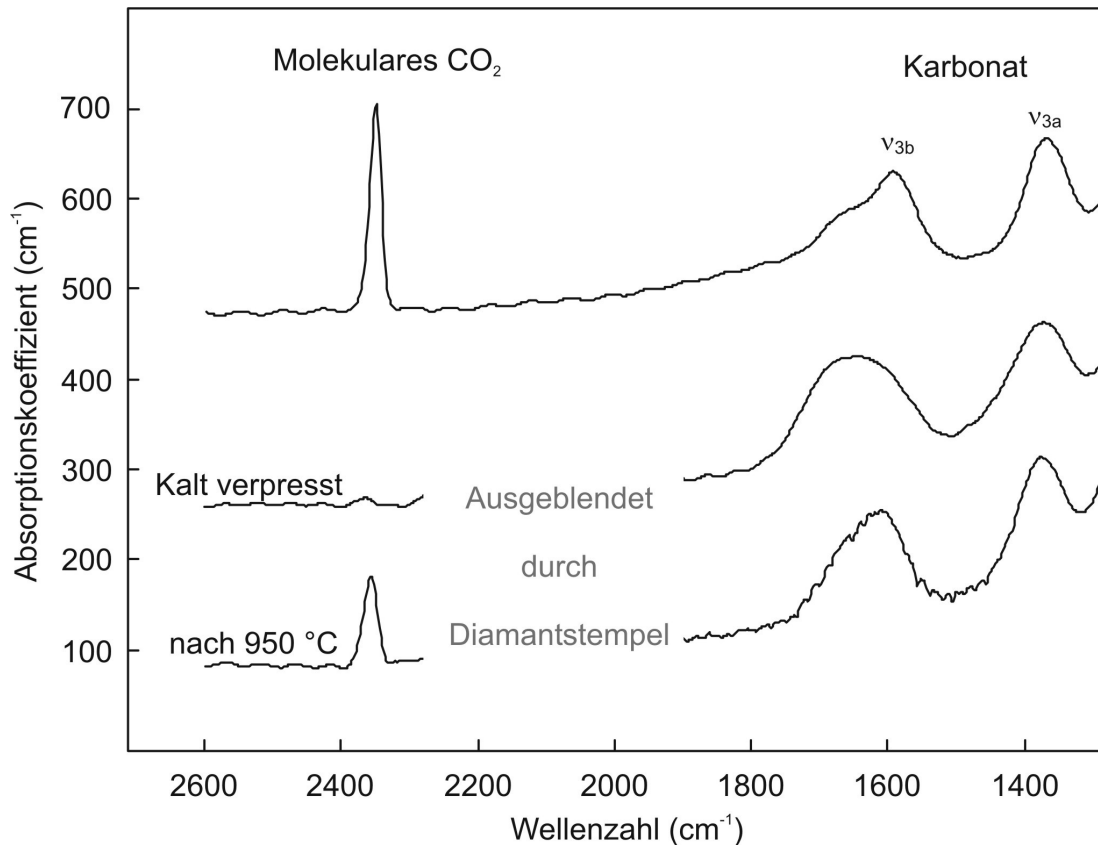


Abbildung 94: IR-Spektren von CO₂-haltigem Phonolitglas im Vergleich.

Molekulares CO₂ war wieder präsent. Das ursprüngliche Verhältnis zwischen molekularem CO₂ und Karbonat war jedoch nicht vollständig wieder hergestellt worden (Abbildung 94 unten im Vergleich zum Spektrum oben). Gegenüber dem CO₂-haltigen Phonolitglas, das am Anfang in die DAC geladen wurde, ist der Anteil an molekularem CO₂ im verpressten Glas nach dem Aufheizen auf über 900 °C geringer, während noch eine höhere Intensität im Wellenzahlenbereich der Karbonatbande ν_{3b} reliktiertig verblieben ist (Abbildung 94).

Der Grund für die abweichende CO₂-Speziation nach dem Aufheizen auf über 900 °C in der DAC im Vergleich zum synthetisierten Basisglas liegt bei der individuellen Abkühlrate des Glases in der DAC während diesen Versuchs preA2PZ76, die viel kleiner war als die Abschreckrate bei der

Synthese des CO_2 -haltigen Phonolitglases PZ76 in der Piston-Zylinder-Apparatur. Über Fotoaufnahmen während des Aufheizens und Abkühlens, bei denen die Temperatur von beiden Thermoelementen der DAC und die Zeit eingeblendet war (siehe Abbildung 93 bei jedem Bild unten rechts), ließ sich die Abkühlrate für diesen Versuch mit 2 K/s genau bestimmen (Abbildung 95). Durch die viel langsamere Abkühlrate in der DAC von 2 K/s im Vergleich zur Abschreckrate im Piston-Zylinder-Apparat von 140 K/s wird die Glastransformationstemperatur in der DAC erst bei niedrigeren Temperaturen überschritten als im Piston-Zylinder-Apparat und die CO_2 -Speziation damit bei niedrigerer Temperatur „eingefroren“. Da sich bei hoher Temperatur das Gleichgewicht zwischen Karbonat und molekularem CO_2 zum molekularen CO_2 hin verschiebt (Morizet et al., 2001; Nowak et al., 2003), ist so bei einer im Vergleich niedrigeren Temperatur weniger molekulares CO_2 - dafür mehr Karbonat im Phonolitglas vorhanden.

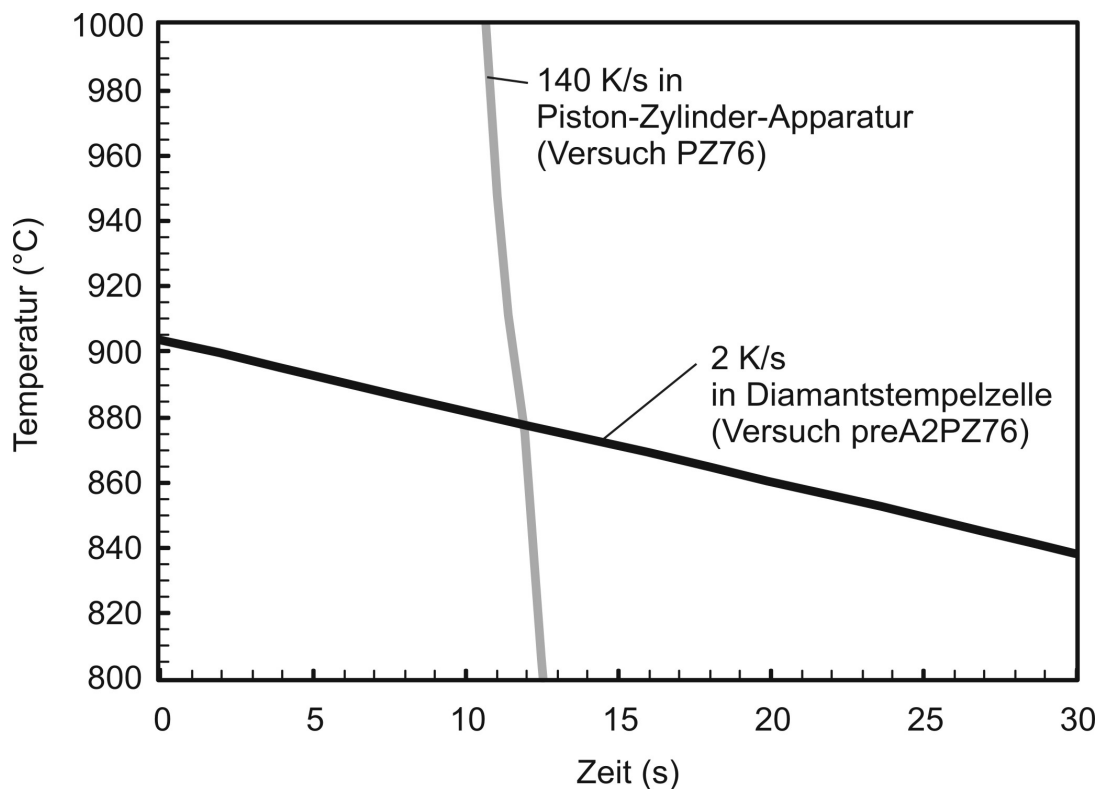


Abbildung 95: Vergleich der Abschreckrate des CO_2 -haltigen Glases PZ76 im Piston-Zylinder-Apparat mit der Rate des Glases in einer DAC während des Versuches preA2PZ76 zwischen 1000 und 800 °C.

Unter der Annahme, dass die CO_2 -Speziation bei zwei unterschiedlichen Glastransformationstemperaturen eingefroren wurden, können über eine Normalisierung der Flächen unterhalb der Bande von molekularem CO_2 und Karbonat auf der Basis des Lambert-Beer-Gesetzes (Gleichung 6) die integralen molaren Extinktionskoeffizienten näherungsweise ermittelt werden (Nowak et al., 2003):

$$\frac{4401 A_{\text{CO}_2}}{d \rho c_{\text{CO}_2, \text{gesamt}}} = \varepsilon_{\text{CO}_2} - \frac{\varepsilon_{\text{CO}_2}}{\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}}} \frac{4401 A_{\text{CO}_3^{2-}}}{d \rho c_{\text{CO}_2, \text{gesamt}}} \quad (10)$$

Die Fläche A unterhalb der Bande von molekularem CO_2 bei 2350 cm^{-1} und die Fläche A des Bandensystems von Karbonat zwischen 1300 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} wurden normalisiert mit dem Molekulargewicht von CO_2 , der Probendicke d (in cm), der Dichte des Glases ρ (2676 g/l nach der Auftriebsmethode) und dem CO_2 -Gehalt c ($0,96 \text{ Gew. \% CO}_2$). Die normalisierten Flächen für das in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierte Glas sowie das in der DAC gemessene Glas nach einem Aufheizen über $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 96 gezeigt. Steigung und Achsenabschnitt der resultierenden Geraden ergeben die integralen molaren Extinktionskoeffizienten:

Für molekulares CO_2 :

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} = 19400 \pm 1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Für Karbonat:

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}} = 58\,600 \pm 2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

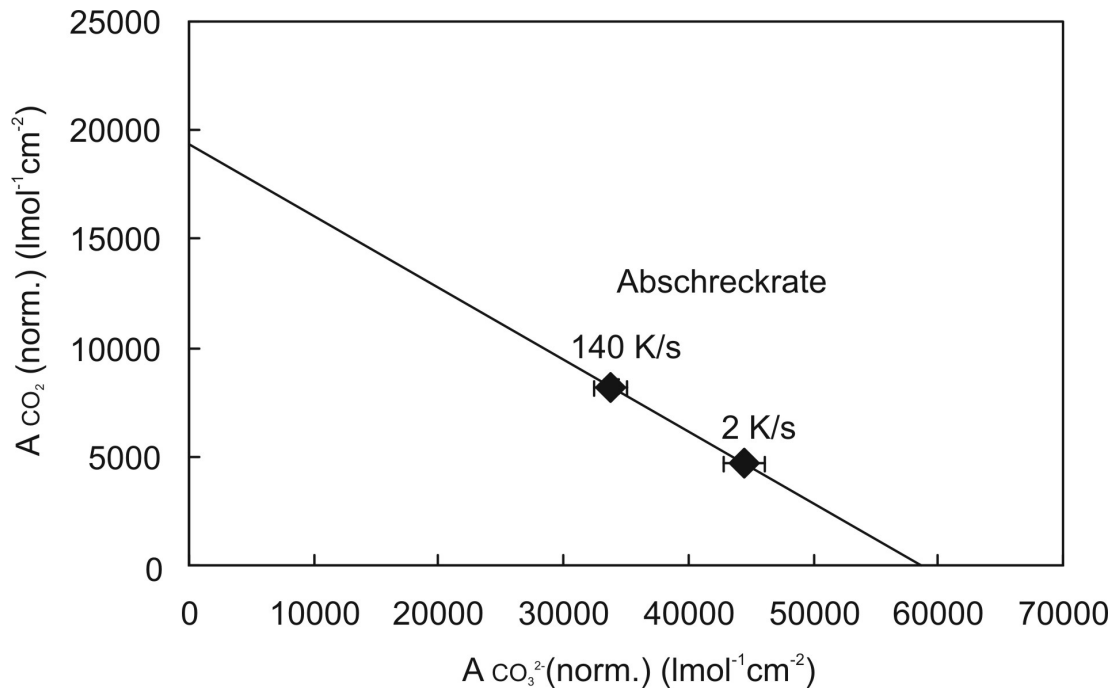


Abbildung 96: Normierte integrierte Absorptionskoeffizienten für CO_2 -haltiges Phonolitglas abgeschreckt mit 140 K/s in der Piston-Zylinder-Apparatur und bei einer Abkühlung in einer DAC mit 2 K/s.

Nach dem vollständigen Abkühlen von über 900 °C auf 20 °C und vor dem in-situ Aufheizen wurde über die Druckabhängigkeit der Bandenposition von molekularem CO_2 in Phonolitglas ($0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) bei 20 °C ein Druck von $49 \pm 5 \text{ kbar}$ in der Probenkammer der DAC abgeschätzt. Aus der Bandenposition von Karbonat in Phonolitglas ($0,26 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) ergibt sich ein Druck von $43 \pm 5 \text{ kbar}$ bei 20 °C vor dem in-situ Aufheizen. Die Drücke während des Experiments werden später behandelt.

Mit der so beladenen DAC wurden anschließend in-situ IR-spektroskopische Messungen bis 1000 °C an der Synchrotronquelle ANKA durchgeführt. Aufgrund des geringen Abstandes der Karbonatbande mit niedriger Wellenzahl zu den fundamentalen Si-O Schwingungsfrequenzen des Silikatnetzwerkes, der mit steigender Temperatur noch weiter verringert wird, war es notwendig, in-situ IR-Spektren von CO_2 -freiem Glas unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen zu messen, um eine Untergrundkorrektur der Spektren zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde in gleicher Weise CO_2 -freies Phonolitglas in die DAC geladen und bei hoher Temperatur gemessen.

Diese Spektren wurden dann von den Hochtemperaturspektren der CO₂-haltigen Phonolitschmelze bei jeweils gleicher Temperatur abgezogen. Die Probendicke wurde nach dem Experiment an der intendierten Metaldichtung gemessen. Da die Probendicke nach dem Experiment sowohl bei dem CO₂-haltigen Phonolitglas als auch bei dem CO₂-freiem Phonolitglas mit $61 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$ bestimmt wurde, konnten die Spektren vor der Normierung auf 1 cm Probendicke voneinander abgezogen werden. Aufgrund der Stabilität der verstärkten Ir-Dichtung kann vermutet werden, dass die Probendickendifferenz zwischen der am Anfang bestimmten Probendicke von 73 μm zu dem nach dem Experiment gemessenen Wert von $61 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$ erst bei 1000 °C entstand.

Die auf 1 cm Probendicke normierten in-situ IR-Spektren sind in Abbildung 97 gezeigt. Deutlich ist die Bande von molekularem CO₂ und Karbonat erkennbar. Während bei 20 °C noch eine Schulter auf der Hochfrequenzseite der Karbonatbande erkennbar ist, ist diese bereits bei der 100 °C Messung nicht mehr zu sehen. Bis 800 °C nimmt die Intensität der Bande von molekularem CO₂ und von Karbonat im Phonolitglas kontinuierlich mit der Temperatur ab. Über 800 °C nimmt dagegen die Intensität der Bande von molekularem CO₂ sichtbar zu, während die Intensität der Karbonatbande mehr abnimmt. Die Bandenintensität von molekularem CO₂ und Karbonat wird demnach wie in der Dazitschmelzzusammensetzung von zwei unterschiedlichen Mechanismen beeinflusst. Bis 800 °C sind für die Abnahme der Bandenintensität temperaturabhängige Extinktionskoeffizienten verantwortlich, über 800 °C kommt es hingegen zu einer Gleichgewichtsreaktion zwischen Karbonat und molekularem CO₂ in der Phonolitschmelze.

Wenn die Extinktionskoeffizienten sich proportional zur Besetzungsdichte des jeweiligen Schwingungsgrundzustandes von Karbonat und molekularem CO₂ verhalten, die nach der Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur kleiner wird, dann nimmt auch der jeweilige Extinktionskoeffizient mit der Temperatur kontinuierlich ab, was zu einer systematischen Abnahme der Bandenintensität von Karbonat und molekularem CO₂ mit steigender Temperatur im in-situ IR-Spektrum führt.

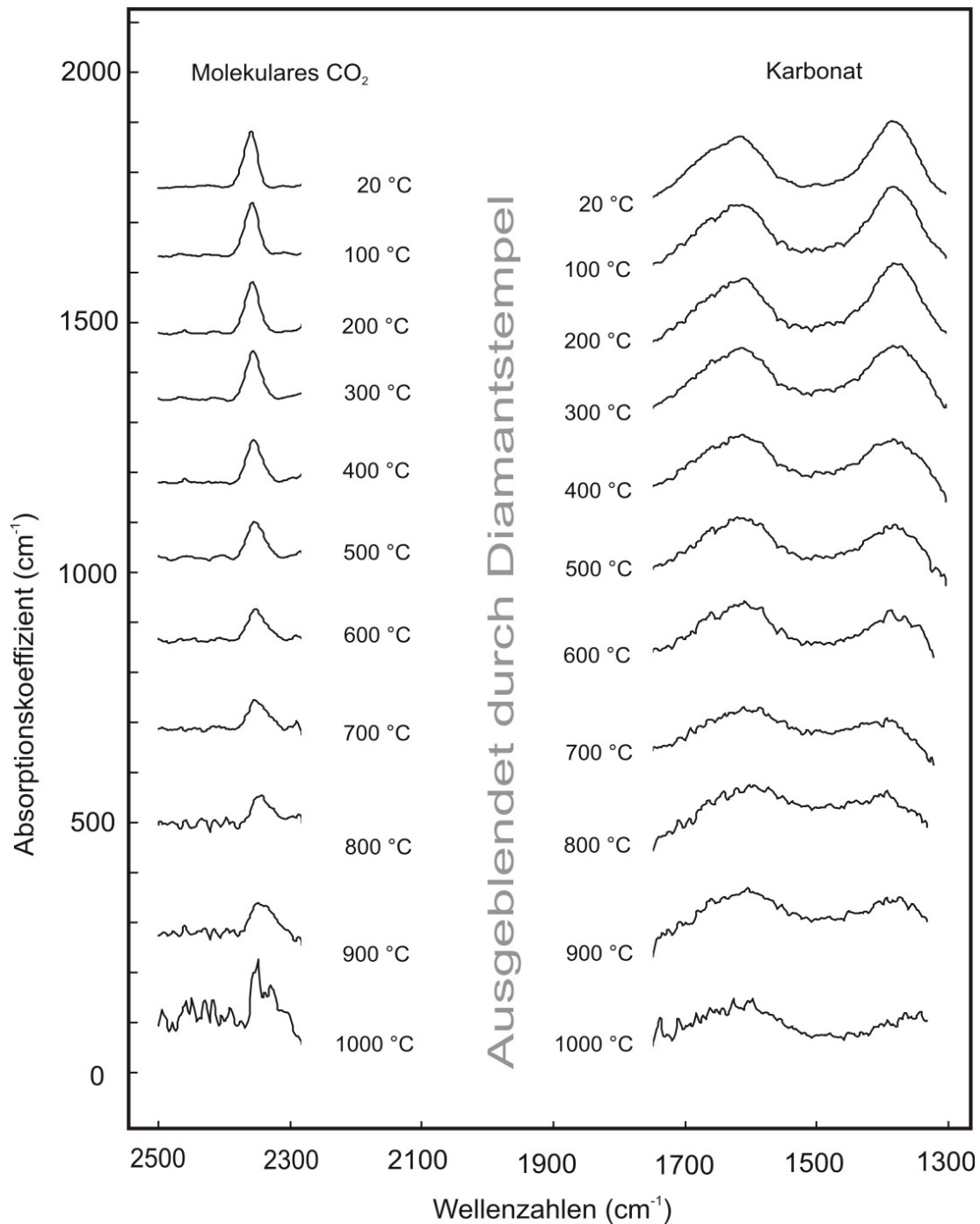


Abbildung 97: Hochtemperatur in-situ Spektren (Synchrotron-Quelle ANKA) von Phonolitschmelze mit 0,92 Gew. % CO_2 normiert auf 1 cm Probendicke (Messung A2ph).

Wenn die Abnahme der Bandenintensität von molekularem CO_2 und Karbonat auf einen temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten beruht, dann sollten die über die Boltzmann-Verteilung (Gleichung 8) berechneten Extinktionskoeffizienten mit den gemessenen Werten von ϵ im in-situ Experiment unterhalb der Glastransformationstemperatur übereinstimmen.

Mit den bestimmten integralen molaren Extinktionskoeffizienten für molekulares CO_2 mit $19400 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ und für Karbonat mit $58600 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ in Phonolitglas können die über die Boltzmann-Verteilung (Gleichung 8) berechneten temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten für molekulares CO_2 mit den im Experiment gemessenen Werten für ϵ miteinander verglichen werden (Abbildung 98). Die gemessenen Werte für ϵ von molekularem CO_2 sind bis 800°C nahezu identisch mit den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten für ϵ . Bei 900°C und 1000°C sind die Werte hingegen deutlich größer, da hier die Spezieskonzentration von molekularem CO_2 in der Schmelze erhöht ist.

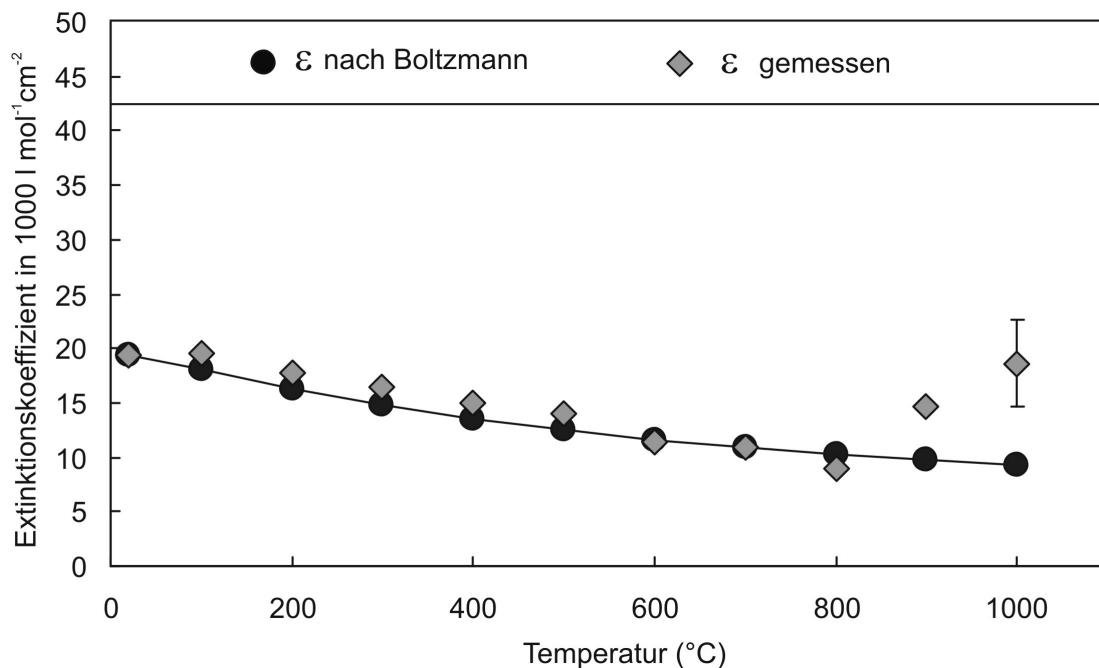


Abbildung 98: Vergleich der temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ für molekulares CO_2 in Phonolit berechnet nach der Boltzmann-Verteilung mit den gemessenen Werten für ϵ bei der Annahme einer konstanten Spezieskonzentration. Die Abweichung oberhalb 800°C beruht auf Veränderungen in der Speziation.

Die gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat weichen dagegen deutlich stärker von den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten ab (Abbildung 99). Dies liegt vermutlich daran, dass die in der Silikatstruktur des Glases stärker gebundenen Karbonatgruppen Schwingungsenergie zur Glasmatrix übertragen. Das würde dazu führen, dass noch weitere erlaubte Schwingungsniveaus im Niederfrequenzbereich vorhanden sind, die zusätzlich durch eine Interaktion zwischen Karbonat und der Glasmatrix

entstehen. Diese werden jedoch bei der Berechnung über die Boltzmann-Verteilung nicht berücksichtigt, da hier nur die Frequenzen der isoliert betrachteten Moleküle einbezogen werden.

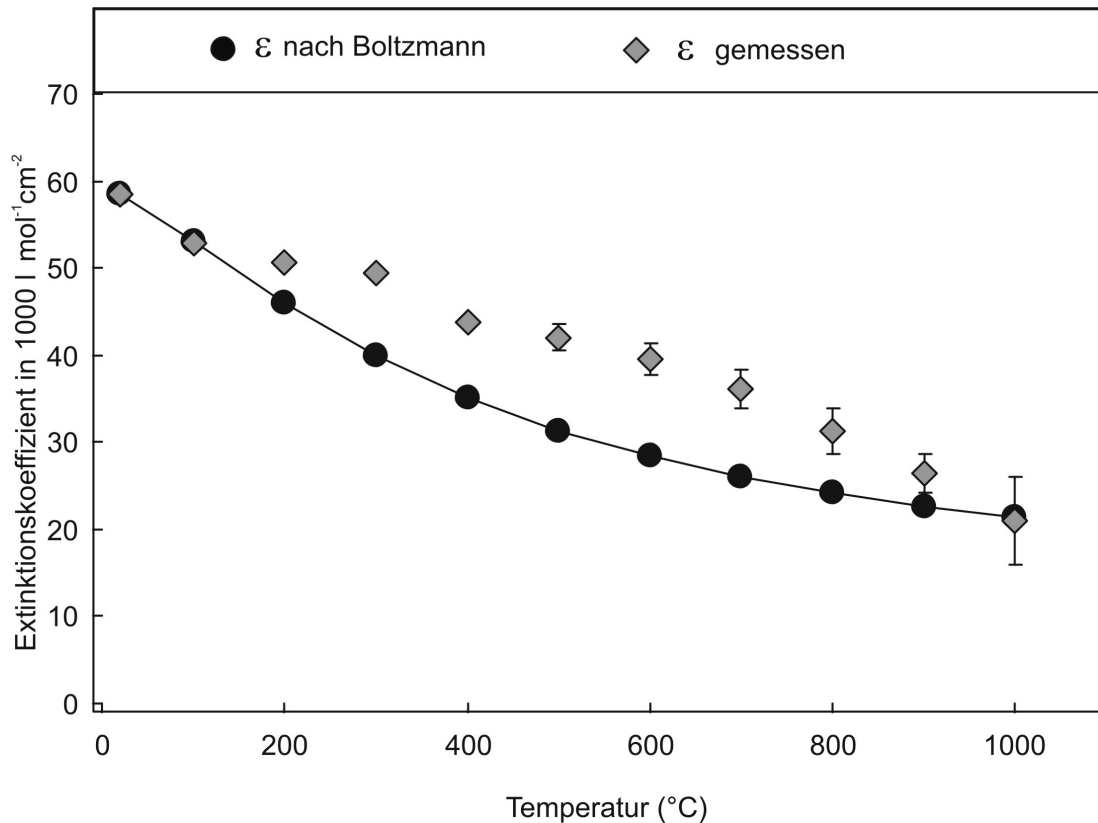


Abbildung 99: Vergleich der temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat berechnet nach der Boltzmann-Verteilung mit den gemessenen Werten für ϵ bei Annahme konstanter Spezieskonzentration.

Wird diese Überlagerung von Schwingungsenergie jedoch berücksichtigt und werden zwei zusätzliche Schwingungsfrequenzen bei 50 cm^{-1} und 20 cm^{-1} einbezogen, stimmen die gemessenen Werte bis 800 °C nun mit den über die Boltzmann-Verteilung berechneten Werten sehr gut überein. Dies ist in Abbildung 100 erkennbar. Über 800 °C weichen die Werte wieder deutlich von der Kurve ab. Dies ist über eine Abnahme der Karbonatkonzentration erklärbar.

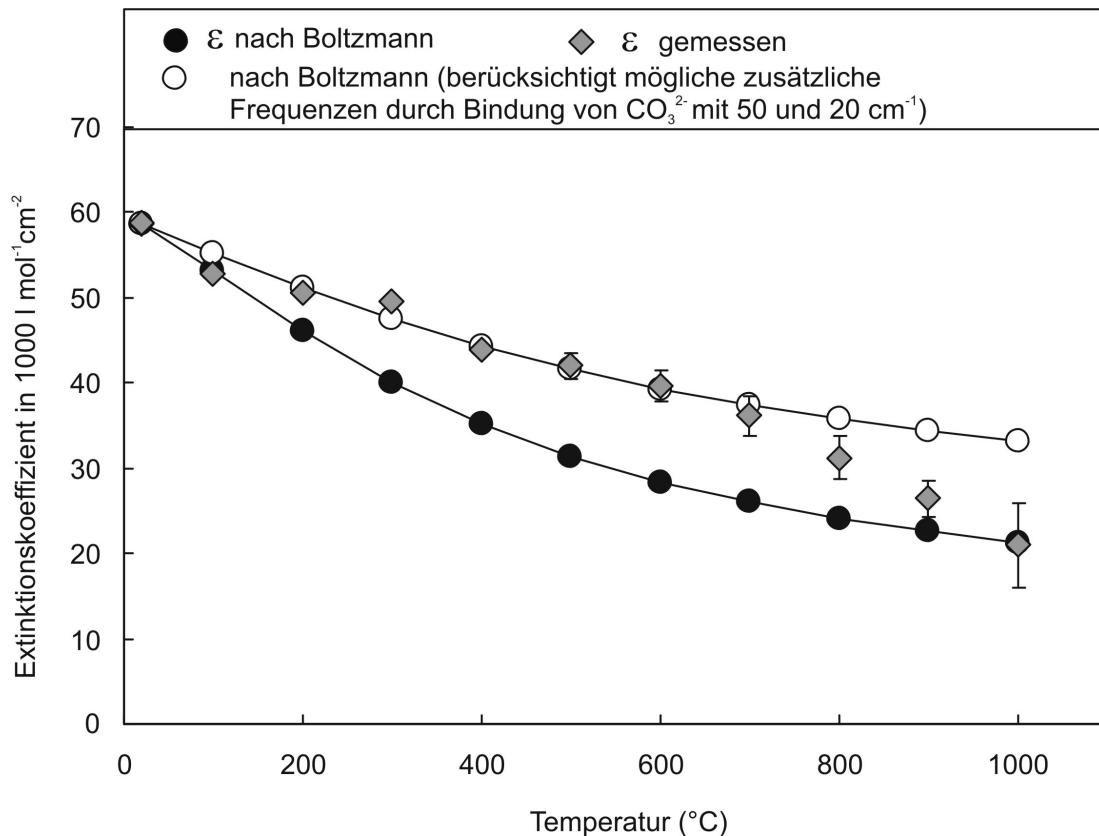


Abbildung 100: Einfluss von zusätzlich vorhandenen Schwingungsniveaus im Niederfrequenzbereich bei 50 und 20 cm^{-1} auf die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten für Karbonat in Phonolitschmelze. Die Abweichungen zwischen der gemessenen und berechneten Kurve oberhalb 800 °C beruhen auf einer Veränderung der Karbonatkonzentration in der Schmelze.

Mit den auf diese Weise errechneten temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten können die CO_2 -Spezieskonzentrationen während des in-situ Hochtemperaturexperiments nach Lambert-Beer (Gleichung 6) berechnet werden. In Abbildung 101 sind die berechneten Spezieskonzentrationen abgebildet. Hier zeigt sich deutlich, dass über 800 °C eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Karbonat und molekularem CO_2 in der Phonolitschmelze stattfindet. Während die Konzentration an molekularem CO_2 in der Schmelze ansteigt, nimmt die Konzentration von Karbonat korrespondierend ab. Damit unterscheidet sich die CO_2 -Speziation in der Phonolitschmelze deutlich von der im korrespondierenden Phonolitglas. Die CO_2 -Gesamtkonzentration bleibt über den gesamten Temperaturbereich innerhalb des Fehlers gleich.

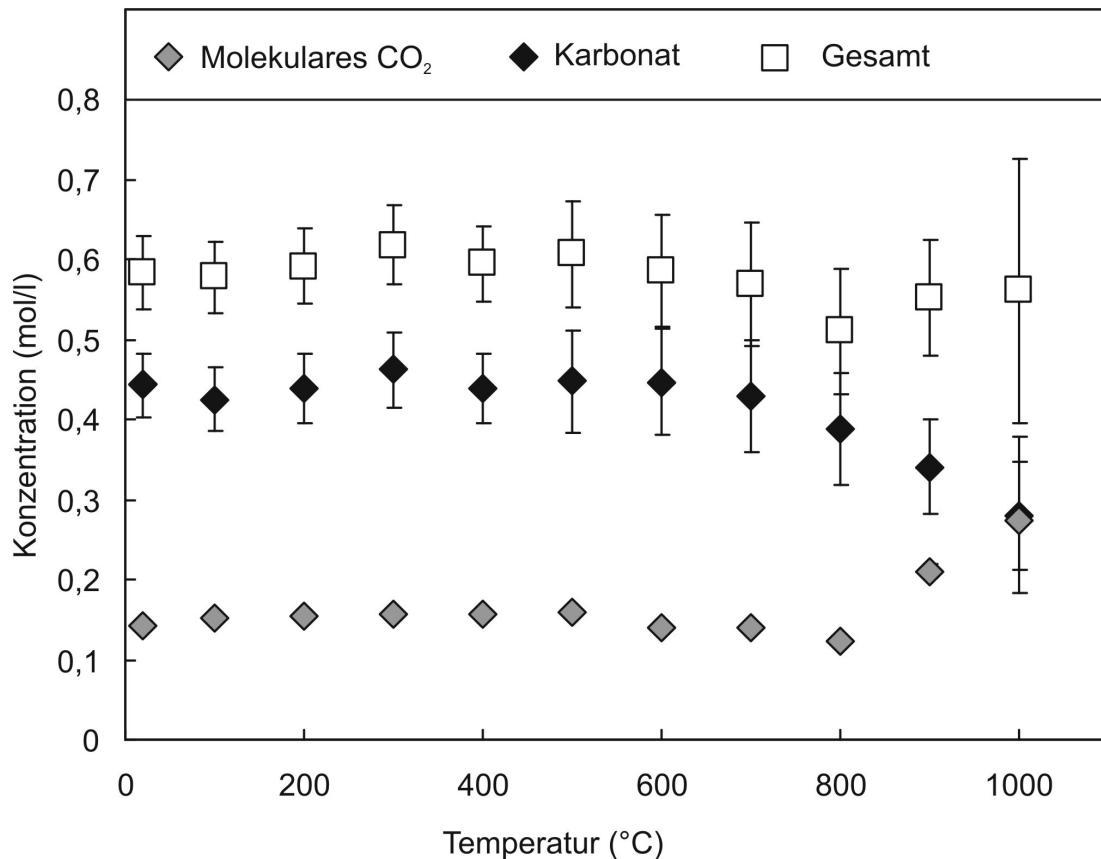


Abbildung 101: CO₂-Spezieskonzentrationen in Phonolitschmelze sowie resultierende CO₂-Gesamtkonzentration.

Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass sich die Schmelze auch bei hoher Temperatur nicht verfärbte und damit vermutlich keine Reduktion der CO₂-Spezies erfolgt sein kann.

Die über die integrierten molaren Absorptionskoeffizienten berechneten CO₂-Spezieskonzentrationen wurden benutzt, um die Gleichgewichtskonstanten K für die CO₂-Speziesreaktion (Gleichung 1) über die Gleichung 3 zu berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten K in Phonolitschmelze als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 102 gezeigt. Erkennbar ist dabei, dass sich die Gleichgewichtskonstante K bis 800° C nicht ändert. Ab 800° C nimmt die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur jedoch signifikant ab. Bis 800° C liegt Phonolitglas vor. Nimmt man an, dass die Abnahme der Gleichgewichtskonstante K erst in der korrespondierenden Phonolitschmelze erfolgt, dann repräsentiert der sich ergebende Schnittpunkt beider Geraden die Glastransformationstemperatur T_G (Abbildung 102), die hier bei 800° C liegt.

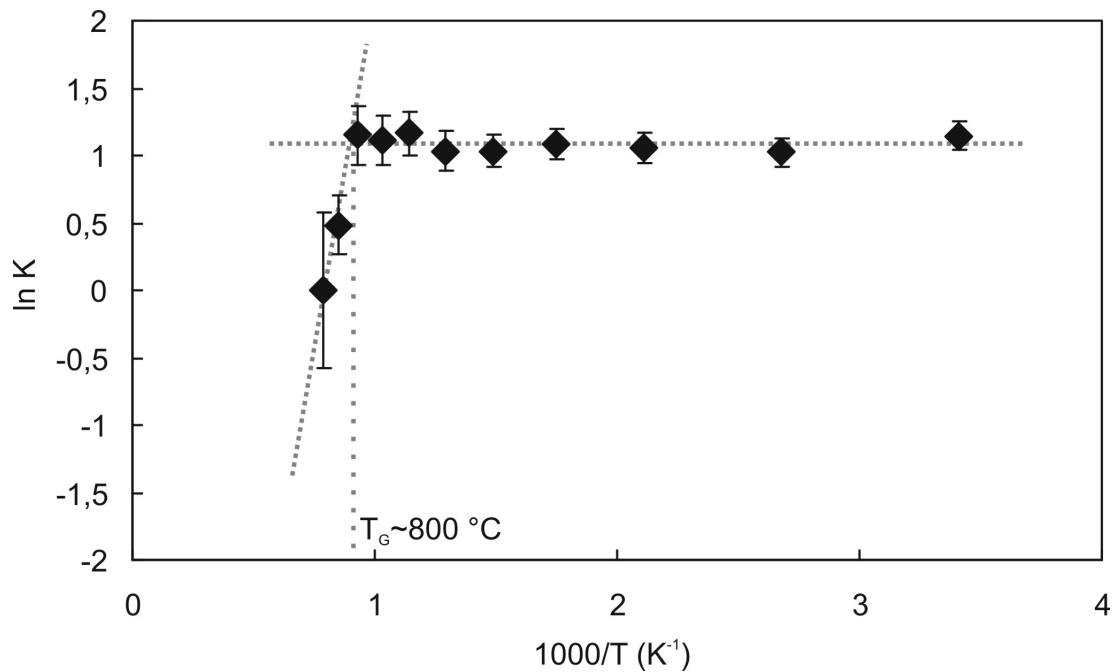


Abbildung 102: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ in Phonolit.

Im Temperaturbereich zwischen 800°C und 1000°C lässt sich für die Phonolitschmelze die Reaktionsenthalpie ΔH und Reaktionsentropie ΔS über die lineare Regressionsfunktion berechnen mit der Gleichung 9 berechnen. Es ergeben sich für die Phonolitschmelze für die Reaktionsenthalpie ΔH und Reaktionsentropie ΔS :

$$\Delta H = -65 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -51 \pm 20 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Da die Spezieskonzentrationen über die integrierten molaren Absorptionskoeffizienten berechnet wurden, deren Werte durch ein starkes Rauschen bei hohen Temperaturen beeinflusst werden, sind die Fehler relativ hoch. Dennoch unterscheiden sich die in Phonolitschmelze ermittelte Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie erheblich von den für die Dazitschmelze ermittelten Werten.

Eine Druckabschätzung während des Experiments A2Ph ist möglich, wenn angenommen wird, dass die Verschiebungsraten der gemessenen

Karbonatbandenposition als Funktion der Temperatur und als Funktion des Druckes additiv sind (Gleichung 7).

Die Verschiebungsraten der Karbonatbandenposition und der Bandenposition von molekularem CO₂ wurden in Phonolitglas jedoch nur als Funktion des Druckes bei 20 °C bestimmt. Diese sind für die Karbonatbande ν_{3a} 0,26 cm⁻¹/kbar und für molekulares CO₂ 0,15 cm⁻¹/kbar. Vermutlich sind diese jedoch durch die druckinduzierte Umwandlung von molekularem CO₂ in metastabiles Karbonat bei 20 °C beeinflusst worden. Dennoch kann eine Druckbestimmung in der DAC zu Beginn des Experiments A2Ph bei 20 °C unter Verwendung dieser beiden Raten erfolgen, um eine Größenordnung des herrschenden Druckes zu liefern.

Die Position der Karbonatbande ν_{3a} in dem bei 1 bar und 20 °C gemessenen CO₂-haltigen Phonolitglases PZ76, das in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisiert wurde, liegt bei 1373,6 (1) cm⁻¹. während die Position der Bande von molekularem CO₂ bei 2352,6 (2) cm⁻¹ liegt. Im gleichen Glas in der DAC zu Beginn des in-situ Experiments A2Ph (Synchrotron-Quelle ANKA) liegt die Wellenzahl der Karbonatbande ν_{3a} bei 1384,8 (4) cm⁻¹, während sich die Bande von molekularem CO₂ bei 2359,5 (1) cm⁻¹ befindet. Mit einer Rate von 0,26 cm⁻¹/kbar für die Karbonatbande ν_{3a} in Phonolitglas entspricht dies einem Druck von 43 kbar. Mit einer Rate von 0,15 cm⁻¹/kbar für molekulares CO₂ in Phonolitglas ergibt sich ein nur geringfügig höherer Druck von 46 kbar.

Die Verschiebungsrate der Bande von Karbonat als Funktion der Temperatur wurde nur für Alkalisilikatglas mit -0,0663 cm⁻¹/K bestimmt. Die korrespondierende Verschiebungsrate der Karbonatbande in Alkalisilikatglas als Funktion von Druck ist mit 0,35 cm⁻¹/kbar größer und der resultierende Druck in der DAC zu Beginn des in-situ Experiments A2Ph mit 32 kbar geringer.

Dies entspricht einem systematischen Fehler von 25 % gegenüber den bestimmten 43 kbar mit der Verschiebungsrate der Karbonatbande in Phonolitglas als Funktion des Druckes bei 20 °C.

Die Druckabschätzung während des in-situ Experiments erfolgt demnach additiv mit der Verwendung der einzelnen Verschiebungsraten von Karbonat in Alkalisilikatglas als Funktion der Temperatur und des Druckes in der

Gleichung 7. In Abbildung 103 ist der resultierende Druckverlauf während des Experiments A2Ph gezeigt. Hier wurde ein möglicher systematischer Fehler von 25 % zu dem statistischen Fehler dazu gerechnet. Die Druckbestimmung auf Basis der Karbonatbandenposition ν_{3a} ist nur bis etwa 600 °C relativ genau. Aufgrund der räumlichen Nähe der Karbonatbande ν_{3a} zur Absorption fundamentaler Si-O-Streckschwingungen ist eine Bestimmung der Position der Karbonatbande ab 600 °C mit einem großen statistischen Fehler verbunden.

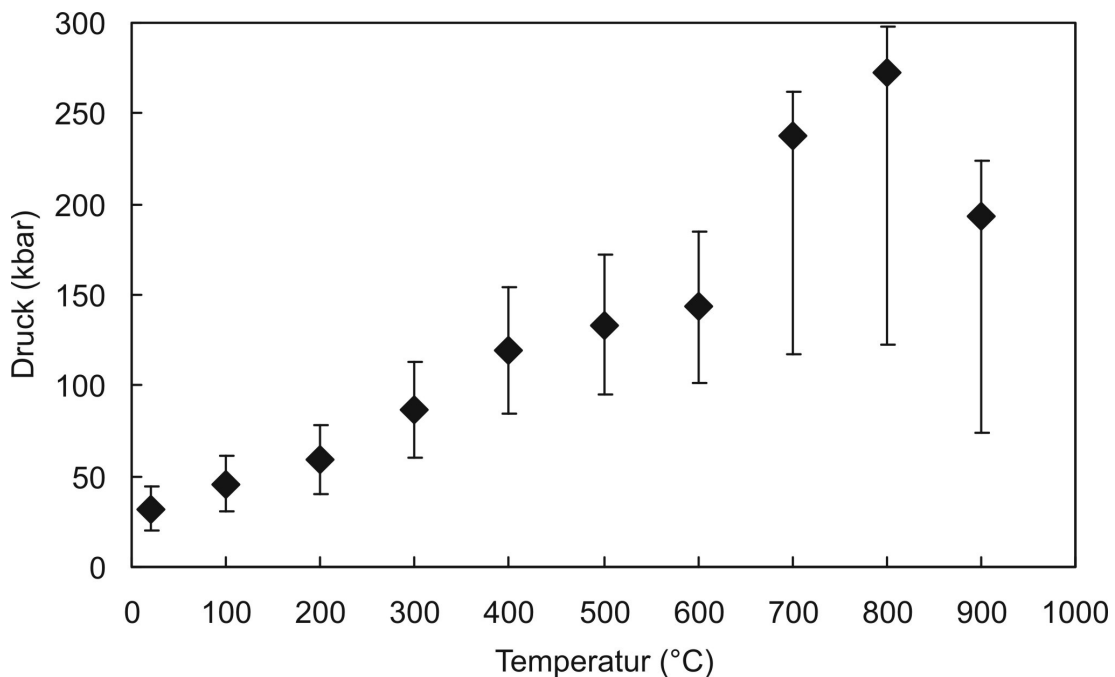


Abbildung 103: Druck- und Temperaturverlauf in der DAC während des in-situ Versuchs A2Ph mit Phonolit (Synchrotron-Quelle ANKA) bestimmt über die druck- und temperaturabhängige Position der Karbonatbande ν_{3a} .

3.3.4. CO₂ in Basaltschmelze

Um das Verhalten von CO₂ auch in einer Schmelze zu untersuchen, die in ihrer Zusammensetzung natürlichen Basaltschmelzen ähnlich ist, wurde CO₂-haltiges Glas synthetisiert, dass mit einem SiO₂-Gehalt von 55 Gew. % einem basaltischen Andesit entspricht. Die Zusammensetzung ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

Der Gehalt an Eisenoxid wurde durch Manganoxid ersetzt, womit das synthetisierte Glas eine weinrote Farbe erhält. Hierdurch sollten Redoxreaktionen mit Eisen unterbunden werden.

Das CO₂-haltige Glas wurde mit der Piston-Zylinder-Apparatur bei 25 kbar und 1600 °C mit einem Gehalt von 0,86 Gew. % CO₂ synthetisiert. Im IR-Spektrum des CO₂-haltigen basaltischen Andesitglases ist zu erkennen, dass nur Karbonat - jedoch kein molekulares CO₂ im Glas gelöst ist. Deutlich ist die Aufspaltung der Karbonatbande zu sehen (Abbildung 104).

In dem bei 20 °C und 1 bar gemessenen Spektrum des CO₂-haltigen basaltischen Andesitglases in Abbildung 104 beträgt die Aufspaltung der Karbonatbande 117 cm⁻¹. Im Vergleich dazu ist die Aufspaltung der Karbonatbande in Alkalisilikatglas mit 45 cm⁻¹ deutlich geringer. Die in diesem basaltischen Andesitglas gelösten Karbonatgruppen sind also deutlich stärker verzerrt als in Alkalisilikatglas. Molekulares CO₂ ist nicht im Glas gelöst.

Von dem in der Piston-Zylinder-Apparatur frisch synthetisierten Glas wurde ein beidseitig polierter Anschliff mit bekannter Dicke hergestellt, um den Extinktionskoeffizient ϵ für Karbonat in dieser Schmelzzusammensetzung bei 20 °C zu bestimmen. Unter der Annahme, dass aufgrund der Synthesebedingungen (kurze Synthesezeit von 15 min, oxidierende Bedingungen durch Silberoxid) der eingewogenen CO₂-Gehalt von 0,9 Gew. % CO₂ vollständig als Karbonat im Glas gelöst vorliegt, ergibt sich mit einer bestimmten Glasdichte von 2,6 g cm⁻³ ein CO₂-Gehalt von 0,54 mol/l CO₂.

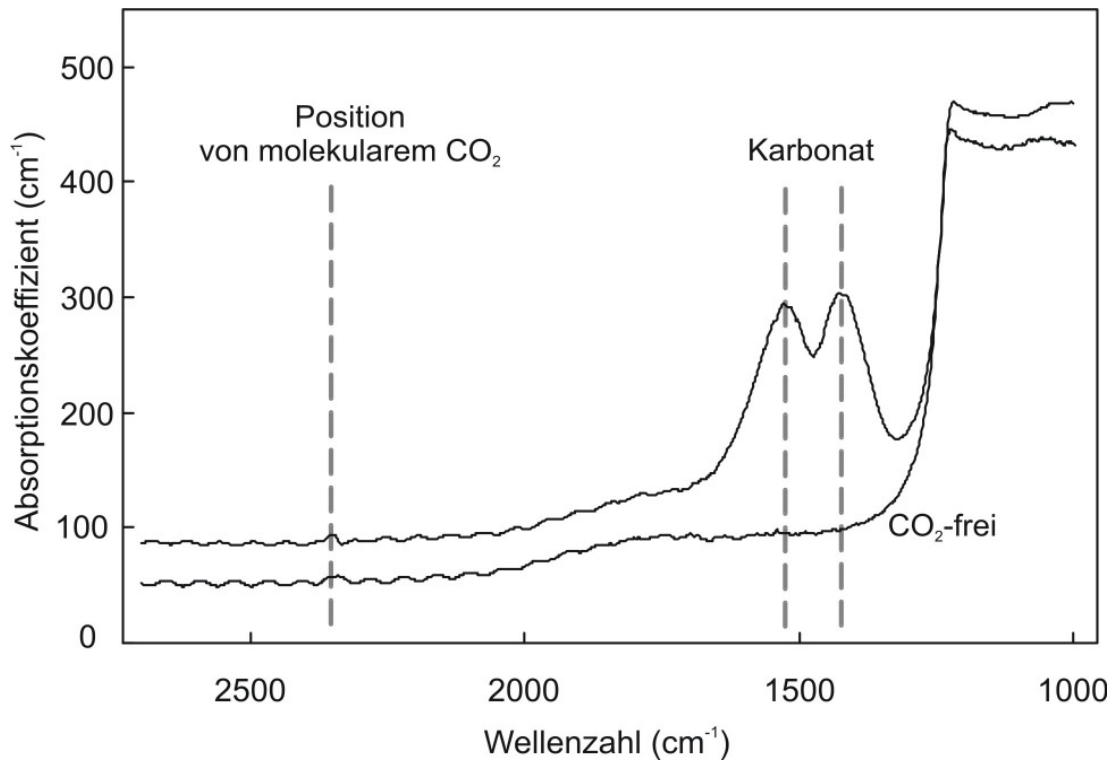


Abbildung 104: IR-Spektrum von CO_2 -freiem und CO_2 -haltigem basaltischen Andesitglas, die Aufspaltung der Karbonatbande beträgt 117 cm^{-1} (über 2 Gaußfunktionen bestimmt).

Mit dieser CO_2 -Konzentration ergibt sich mit dem integrierten Absorptionskoeffizient von 27000 cm^{-2} nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 6) ein integrierter molarer Extinktionskoeffizient ϵ für Karbonat in basaltischem Andesitglas von:

$$\epsilon = 53000 \pm 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Vor der in-situ IR-spektroskopischen Hochtemperaturmessung wurde das CO_2 -haltige basaltische Andesitglas in der DAC bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die hohe Temperatur war nötig, um mit dieser Schmelzzusammensetzung über die Glastransformationstemperatur T_G zu kommen, womit die CO_2 -haltige Probe erneut in ein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht wurde. Nach der Abkühlung stellte sich jedoch bei den ersten Experimenten heraus, dass der Druck nicht ausreichte und es zu einer Entgasung von CO_2 gekommen war. Hier musste also ein größerer Druck eingestellt werden, um die Bildung einer separaten Gasphase in der Probenkammer während der Hochtemperaturmessung zu verhindern. Aus diesem Grund wurden bei den darauf folgenden in-situ Versuchen Ir-Rh verstärkte Ir-Dichtungen verwendet.

Das Aufheizen des CO₂-haltigen basaltischen Andesitglases in der verstärkten Ir-Dichtung wird in Abbildung 105 dokumentiert.

Vor dem eigentlichen Aufheizen wurde das CO₂-haltige Glas in die DAC geladen und stark verpresst (bei 20 °C bis etwa ≥ 100 kbar). Nachdem das CO₂-haltige Glaspulver zu einem transparenten Block verpresst war, wurde die Zelle vor dem eigentlichen Aufheizen wieder geringfügig druckentlastet.

Während des Aufheizens bis etwa 800 °C sind kaum Änderungen erkennbar (Abbildung 105). Es kommt zu keiner Verfärbung des Glases trotz des relativ hohen CO₂-Gehaltes von 0,86 Gew. % (Abbildung 105 B und C). Bei etwa 850 °C kommt es jedoch zu einer leichten Verfärbung im Zentrum der Probenkammer (Abbildung 105 D), die sich mit der Temperatur konzentrisch zum Rand der Probenkammer hin ausbreitet (Abbildung 105 D, E, F). Die Verfärbung selbst zeigt vermutlich ein Überschreiten der Glastransformationstemperatur T_G an. Die konzentrische Ausbreitung der Verfärbung ist auf unterschiedliche Temperaturen in der Probenkammer zurückzuführen. Die Wärme wird über die Diamantstempel auf die Probe und die Metaldichtung direkt übertragen. Da der Innenraum der DAC bei hohen Temperaturen jedoch mit Ar₉₈H₀₂-Schutzgas gespült wurde, wurde auch die 120 µm dicke Ir-Dichtung von außen gekühlt. So kommt es, dass die größte Hitze im Zentrum der Probe vorhanden ist. Bei etwa 920 °C ist schließlich der gesamte Probenraum verfärbt und die Glastransformationstemperatur T_G damit im gesamten Probenraum überschritten (Abbildung 105 F). Über die Ausbreitung der Verfärbung mit der Temperatur lässt sich der Temperaturgradient in der Probenkammer beim Aufheizen beziehungsweise bei einer Temperaturänderung unter statischen Bedingungen mit etwa 60 K/100 µm vom heißen Probenzentrum zum kühleren Rand hin ablesen. Wenn die Temperatur jedoch über einen längeren Zeitraum gleich gehalten wird – wie bei den in-situ Messungen – ist dieser Gradient jedoch wahrscheinlich erheblich geringer.

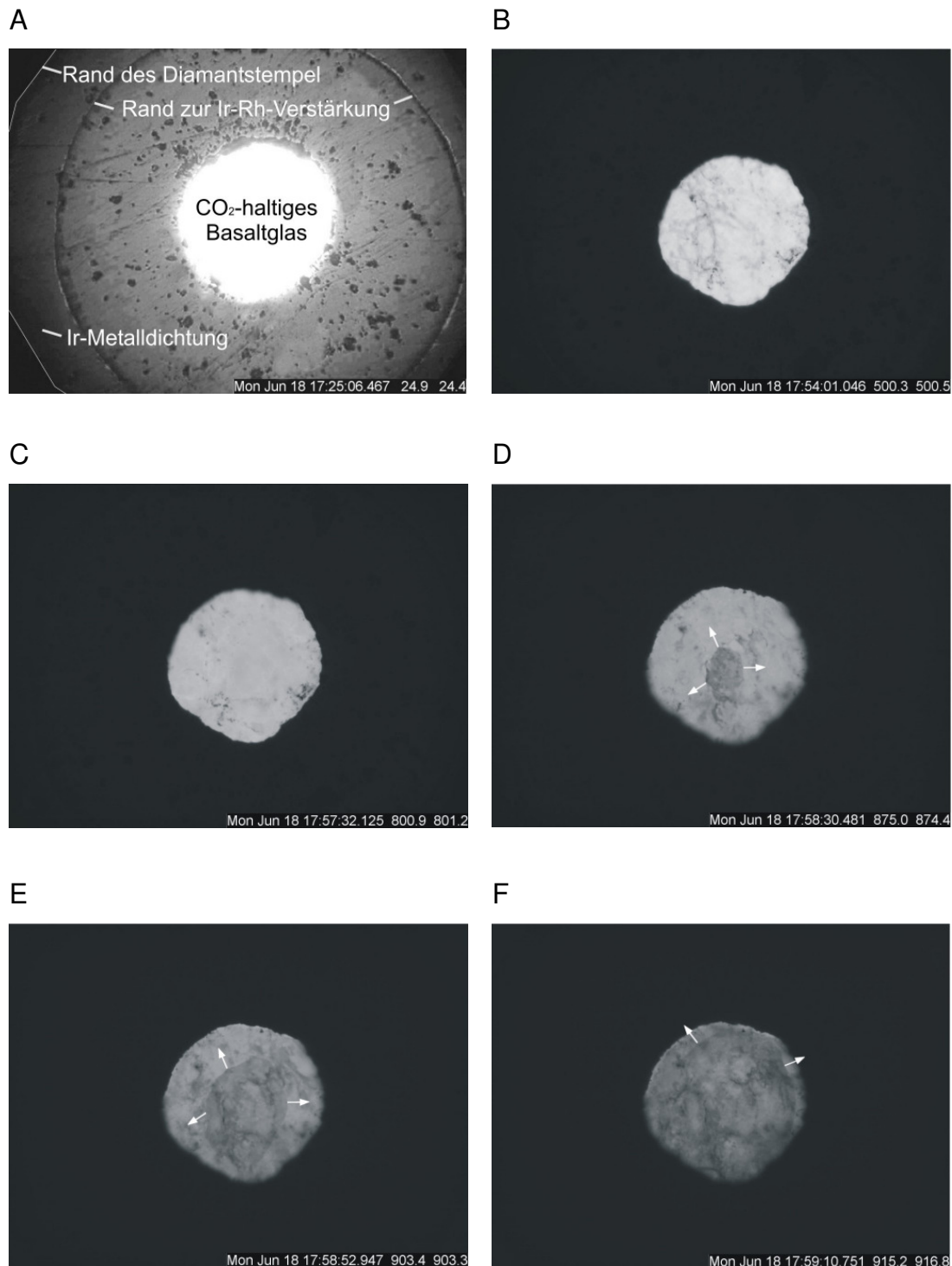


Abbildung 105: Durchlichtaufnahmen vom Aufheizen CO₂-haltigen basaltischen Andesitglases (PZ78, 0,86 Gew. % CO₂) in der 250 µm-Bohrung einer Ir-Rh verstärkten Ir-Dichtung vor in-situ spektroskopischen Messung: A: Überbelichtetes Bild zur Illustration der Ir-Rh-Verstärkung bei 25 °C; B: bei 500 °C; C: bei 800 °C ; D: T_G wird im Zentrum überschritten 875 °C – Metalldichtung „kühlt“ von außen, E: Weiteres Aufheizen vom Zentrum aus, F: T_G ist nahezu überall in der Probenkammer überschritten.

Nach dem Überschreiten der Glastransformationstemperatur T_G wurde die DAC wieder abgekühlt und darauf folgend IR-Spektren in-situ bis über 1000 °C gemessen (Abbildung 106). Der Messfleck von 40 μm wurde dabei direkt auf das Zentrum der Probenkammer eingestellt.

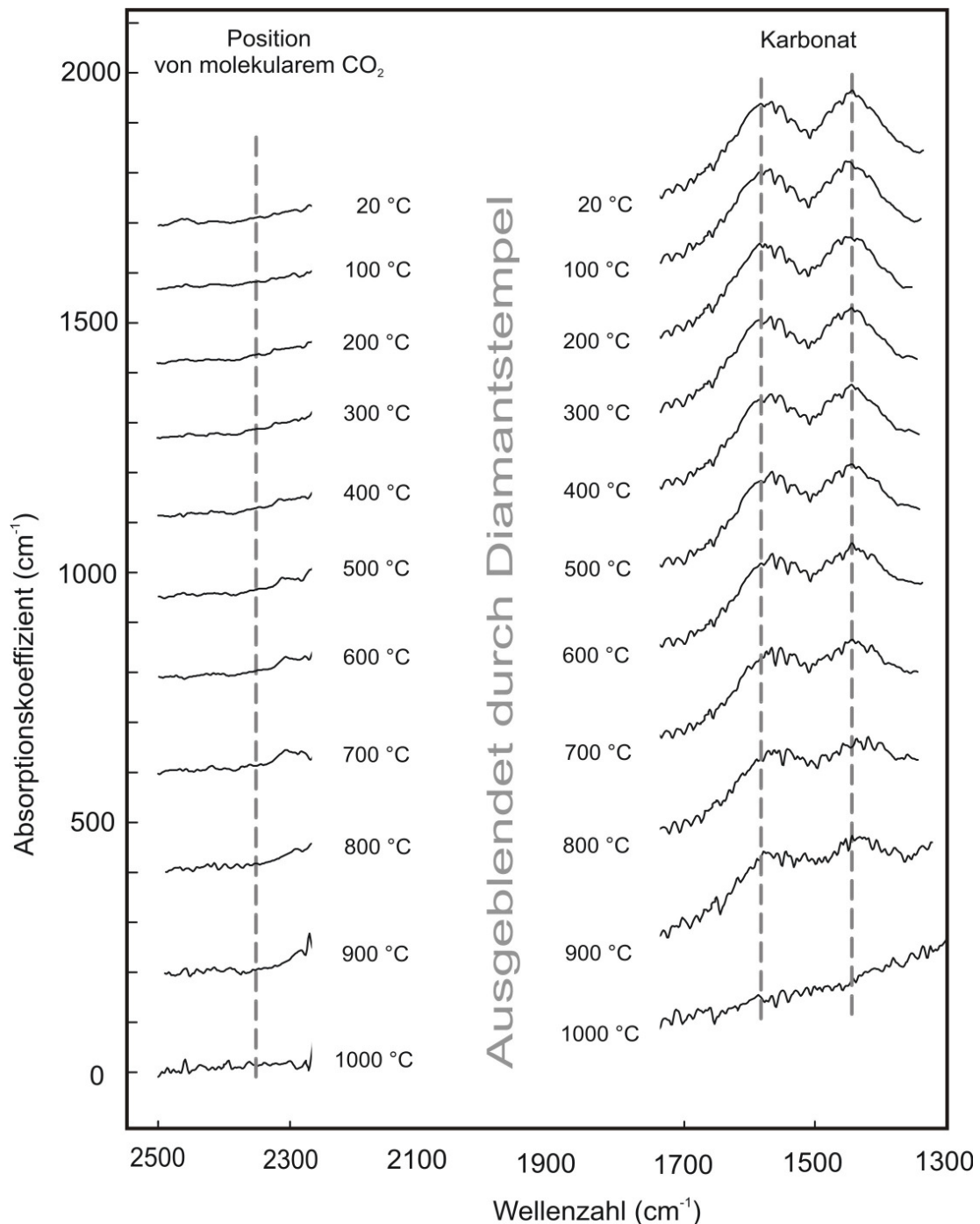


Abbildung 106: Hochtemperatur in-situ Spektren (Synchrotron-Quelle ANKA) von basaltischer Andesitschmelze mit 0,86 Gew. % CO_2 normiert auf 1 cm Probendicke (Messung A2Sh). Kein molekulares CO_2 ist erkennbar.

Wie bereits zu Beginn beschrieben, ist Karbonat bei 20 °C die einzige CO₂-Spezies im Basaltglas. Es ist kein molekulares CO₂ nachweisbar. Die Temperatur ändert daran nichts. Neben der aufgespalteten Karbonatbande wird keine Bande von molekularem CO₂ sichtbar; auch nicht bei der maximalen Temperatur von 1000 °C (Abbildung 106). Bei 1000 °C ist die aufgespaltete Karbonatbande vermutlich durch einen Druckabfall zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und überlagert mit den fundamentalen Si-O-Schwingungen, so dass diese ohne Untergrundkorrektur nicht mehr klar aufzulösen war.

Die Positionen der Karbonatbanden bis 900 °C sind in Abbildung 107 gezeigt.

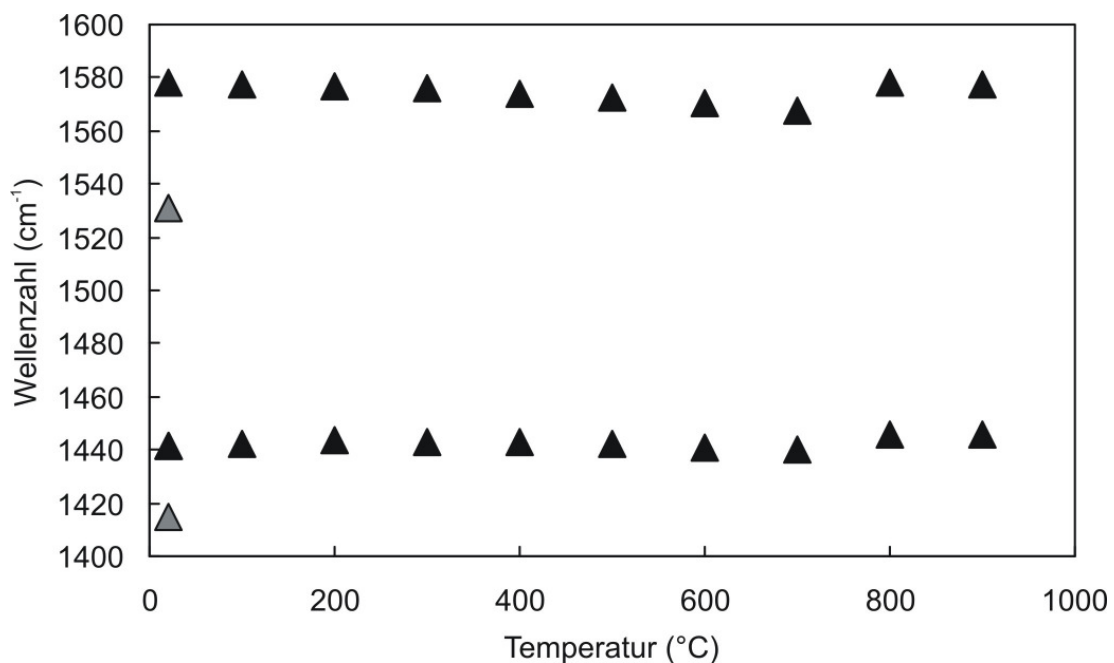


Abbildung 107: Karbonatbandenpositionen ν_{3a} (bei 1440 cm⁻¹) und ν_{3b} (bei 1580 cm⁻¹) während des Versuchs A2Sh. Zum Vergleich sind bei 20 °C die Positionen des in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierten CO₂-haltigen basaltischen Andesitglases PZ78 bei 1 bar und 20 °C gezeigt (graue Dreiecke).

Die Karbonatbande ν_{3a} mit niedriger Wellenzahl wird später zur Druckbestimmung verwendet. Ein Vergleich mit den Bandenpositionen des in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierten und bei 1 bar gemessenen Glases zeigt, dass der in-situ Versuch A2Sh bereits bei 20 °C unter großem Druck steht. Dies ist direkt in einem Vergleich der Karbonatbanden beider Gläser zu sehen (Abbildung 108).

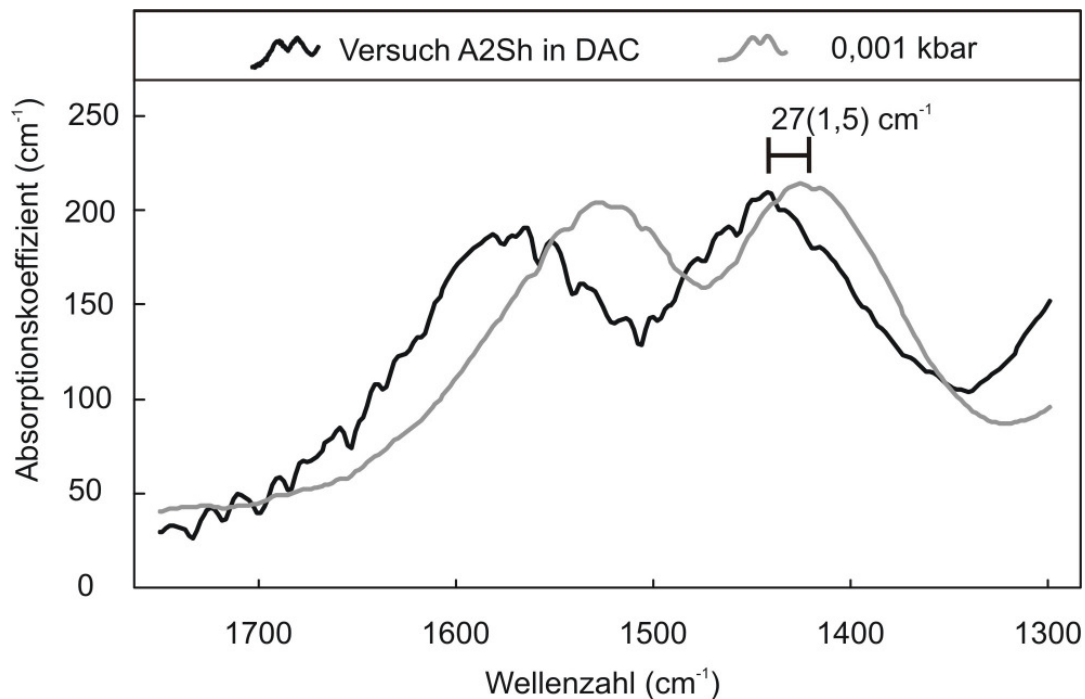


Abbildung 108: Druckbestimmung über die Bandenposition von Karbonat in CO₂-haltigem basaltischen Andesitglas, im direkten Vergleich das bei 25 kbar und 1600 °C synthetisierte und bei 1 bar und 20 °C gemessene Glas (grauer Strich) mit dem in-situ verpressten CO₂-haltigen Glas zu Beginn des in-situ Versuchs A2Sh bei 20 °C (schwarzer Strich). Die Differenz von 27(1,5)cm⁻¹ ergibt sich zwischen beiden über Gaußfunktionen bestimmten Bandenpositionen ν_{3a} .

Bei dem in-situ Versuch wurde die Probe bis 1000 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur kam es nach etwa 1 Minute zum Durchbrennen des Heizdrahtes, wodurch die Probe abgeschreckt wurde. In Abbildung 109 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ir-Rh verstärkten Ir-Dichtung mit dem CO₂-haltigen Glas nach diesem Experiment zu sehen (Abbildung 109 A). Die hellen Bereiche im CO₂-haltigen Glas in Abbildung 109 B sind Schlieren von Silberkörnchen, die aufgrund des CO₂-Gehaltes im Glas von 0,9 Gew. % CO₂ durch die Zersetzung von Silberoxalat bei der Synthese des Glases in der Piston-Zylinder-Apparatur übrig geblieben sind. Diese sind jedoch durchschnittlich nur noch etwa 0,2 µm groß. Etwa diese Größe besitzen auch Kristalle, die sich beim Abkühlen gebildet haben (Abbildung 109 C).

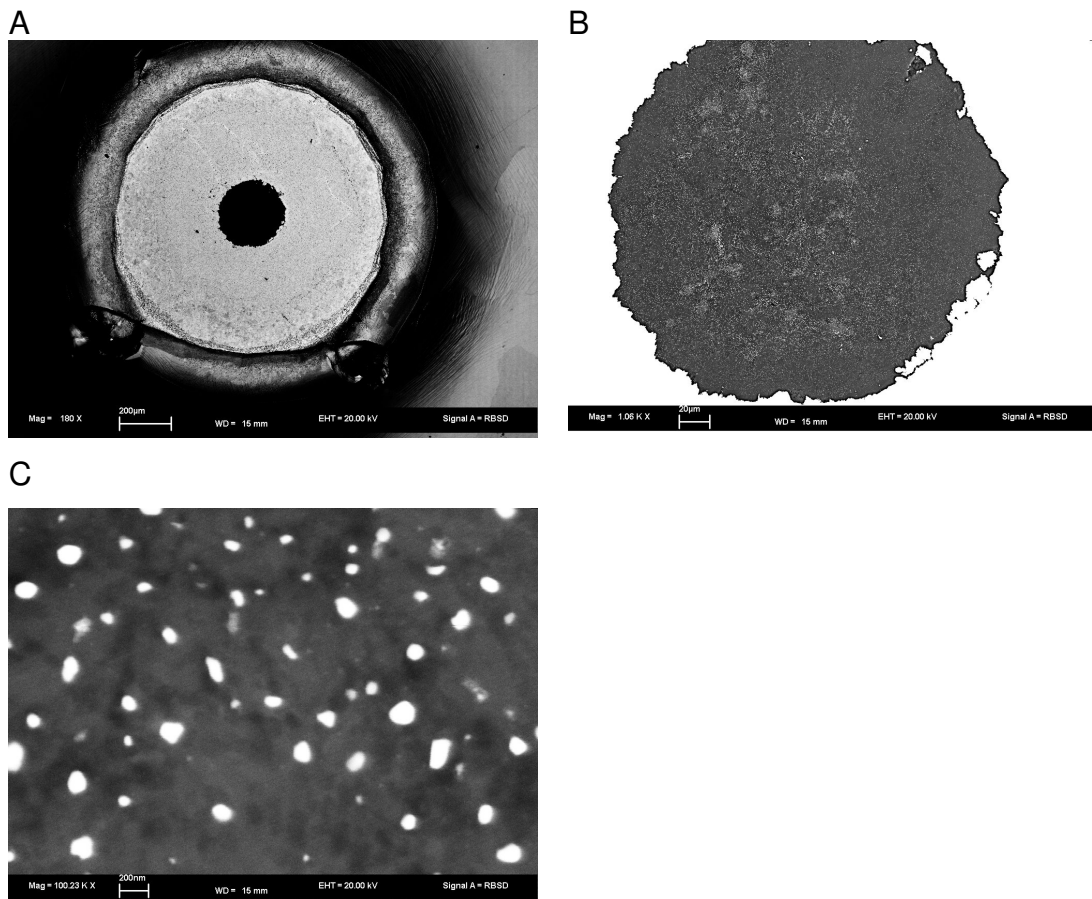


Abbildung 109: SEM-Aufnahmen der verstärkten Ir-Dichtung mit CO₂-haltigem basaltischen Andesitglas nach dem in-situ Versuch bis 1000 °C. A: Diamantstempeldruck, Risse in Ir-Dichtung stoppen an Ir-Rh-Disk, B: Probenkammer, C: 0,2 µm Silberkörnchen (weiß) und Kristallite in Glasmatrix.

Weil IR-Spektren wegen dem Durchbrennen des Heizdrahtes nur während des Aufheizens und nicht während des Abkühlens gemessen werden konnten, kann die nach dem Experiment gemessene Probendicke von $47 \pm 1 \text{ µm}$ von der tatsächlichen Dicke während des Experimentes abweichen. Aus der Intensität der Karbonatbanden konnte die Probendicke zu Beginn des Experiments bestimmt werden. Sie betrug $62 \pm 2 \text{ µm}$. Wegen der hohen Festigkeit der Metaldichtung ist zu vermuten, dass die 15 µm Probendicke überwiegend erst in der Nähe der maximalen Temperatur verloren gegangen sind. Deshalb wurden die Spektren nicht auf der Basis der Probendicke von $47 \pm 1 \text{ µm}$, die nach dem Experiment bestimmt wurde, auf 1 cm Probendicke normiert, sondern auf der Grundlage der am Anfang bestandenen Probendicke von $62 \pm 2 \text{ µm}$.

In Abbildung 110 sind die integrierten Absorptionskoeffizienten der Karbonatbande in basaltischer Andesitschmelze dargestellt. Wie auch in der CO₂-haltigen Alkalisilikatschmelze ist deutlich eine Abnahme der Intensität der Karbonatbande mit der Temperatur erkennbar, die vermutlich auf den temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ von Karbonat zurückzuführen ist.

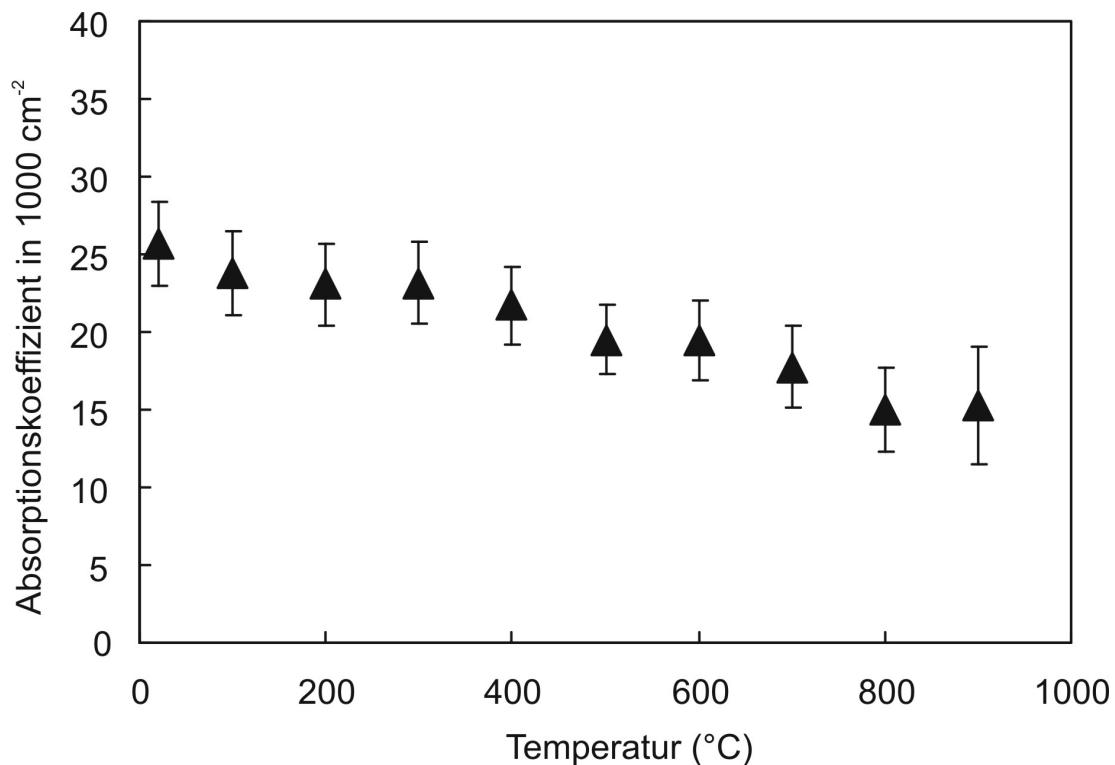


Abbildung 110: Integrierte Absorptionskoeffizienten der Karbonatbande in basaltischer Andesitschmelze als Funktion der Temperatur.

In Abbildung 111 ist die Temperaturabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat in basaltischem Andesit zum einen über die Boltzmann-Verteilung (schwarze Punkte) und zum anderen über die Absorptionskoeffizienten von Karbonat bei konstanter CO₂-Konzentration berechnet. Als Grundlage wurde der für 20 °C berechnete molare Extinktionskoeffizient für Karbonat in basaltischem Andesitglas von 53000 l mol⁻¹cm⁻² verwendet. Wie auch beim Alkalisilikatglas sind die nach Boltzmann (Gleichung 8) berechneten Extinktionskoeffizienten für Karbonat als Funktion der Temperatur etwas zu niedrig (Abbildung 111).

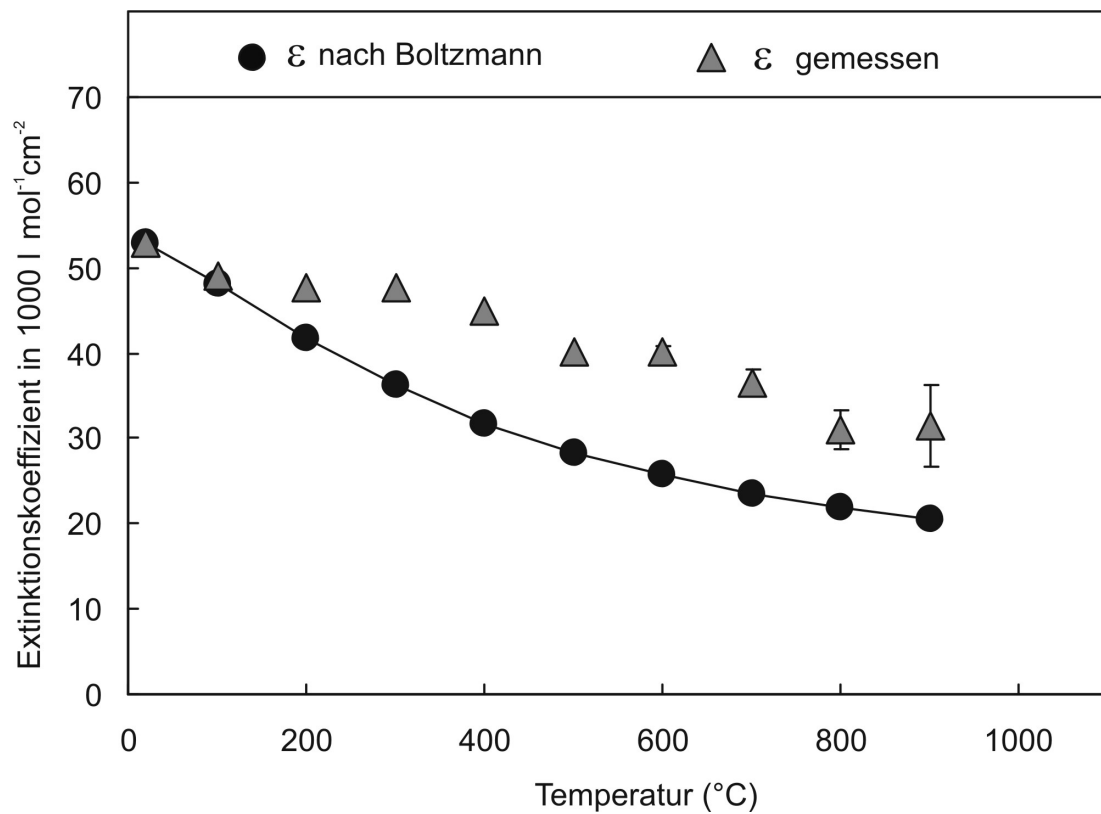


Abbildung 111: Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ für Karbonat in basaltischem Andesit.

Berücksichtigt man auch hier zusätzlich vorhandene Schwingungsniveaus und fügt wie auch bei den übrigen Schmelzzusammensetzungen Schwingungsfrequenzen bei 50 und 20 cm⁻¹ hinzu, dann zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten für ϵ (Abbildung 112).

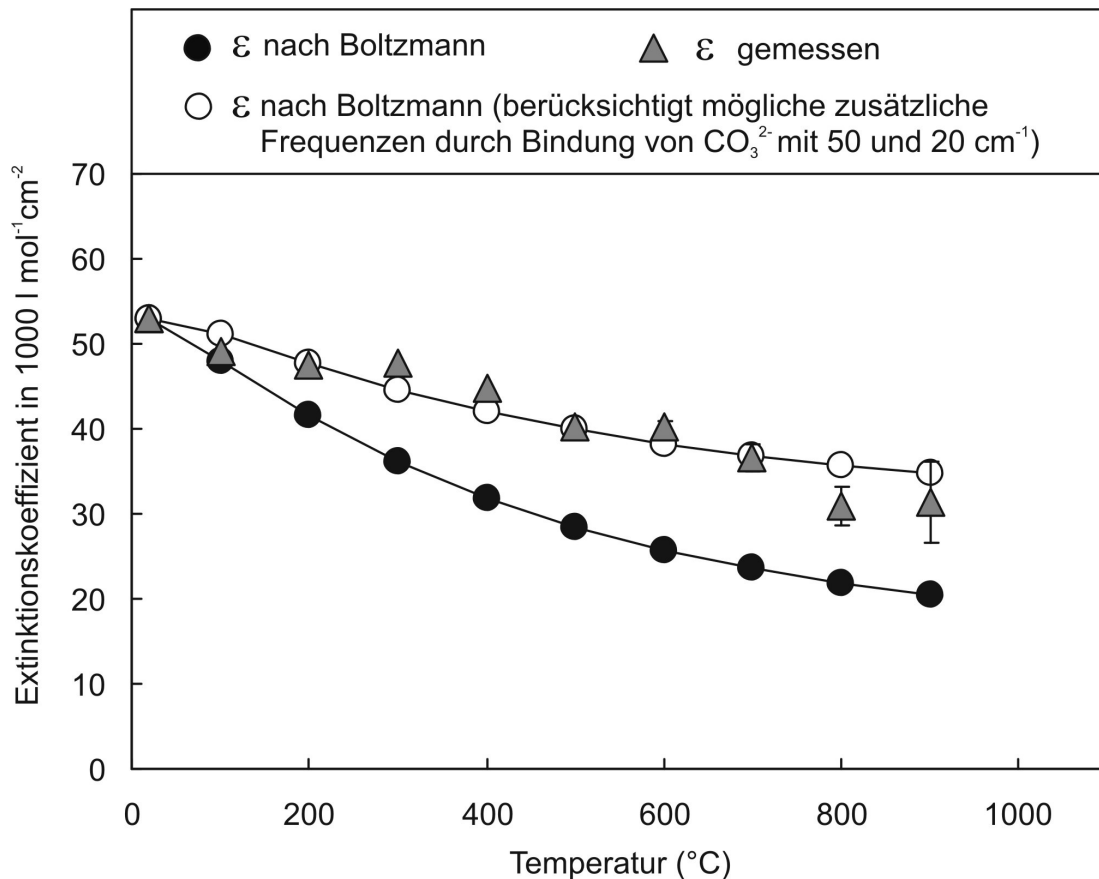


Abbildung 112: Einfluss von zusätzlich vorhandenen Schwingungsniveaus im Niederfrequenzbereich bei 50 cm^{-1} und 20 cm^{-1} auf die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten für Karbonat in basaltischem Andesit.

Eine Druckabschätzung während des Experiments A2Sh erfolgte mit der Gleichung 7 unter der Annahme, dass die für die Karbonatbandenposition bestimmten Verschiebungsraten als Funktion der Temperatur und als Funktion des Druckes additiv sind. Wenn weiter angenommen wird, dass die Verschiebungsraten der Karbonatbandenposition als Funktion der Temperatur und als Funktion des Druckes im basaltischen Andesitglas ähnlich denen in Alkalisilikatglas sind, kann der Druck während des in-situ Experiments A2Sh über die bereits bestimmten Verschiebungsraten in Alkalisilikatglas abgeschätzt werden.

Die Verschiebungsrate der Karbonatbande als Funktion der Temperatur wurde nur für Alkalisilikatglas mit $-0,0663 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ bestimmt. Die korrespondierende Verschiebungsrate der Karbonatbande als Funktion des Druckes in Alkalisilikatglas ist $0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Die Position der Karbonatbande ν_{3a} in dem bei 1 bar gemessenen, in der Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierten CO_2 -haltigen basaltischen Andesitglas PZ78 liegt bei $1414,6(4) \text{ cm}^{-1}$. Im gleichen Glas in der DAC zu Beginn des in-situ Experiments A2Sh (am ANKA, Karlsruhe) ist die Position der Karbonatbande ν_{3a} mit $1441,6(5) \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Mit der Rate von $0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ für die Karbonatbande ν_{3a} in basaltischem Andesitglas ergibt sich zu Beginn des in-situ Experiments A2Sh ein Druck von 77 kbar. Der Druckverlauf während des in-situ Experiments A2Sh auf Grundlage der Gleichung 7 ist in Abbildung 113 gezeigt. Vermutlich sind die bestimmten Drücke mit steigender Temperatur neben dem größer werdenden statistischen Fehler auch durch einen größer werdenden systematischen Fehler beeinflusst.

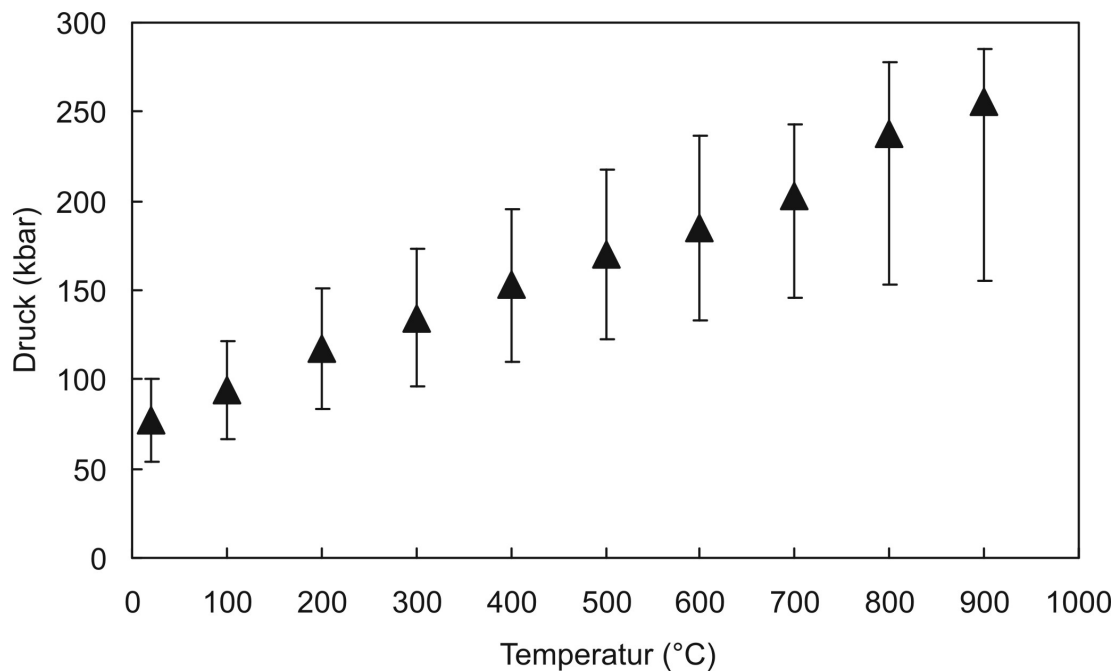


Abbildung 113: Vermutlicher Druckverlauf während des Versuchs A2Sh auf Basis der Position der Karbonatbande ν_{3a} in basaltischem Andesit.

4. Diskussion

4.1 Ein Modell der CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen

Bisher wurden viele Daten zur Löslichkeit von CO₂ in Silikatschmelzen gesammelt. Jedoch sind diese im Grunde genommen nur Ergebnisse von einzelnen Messungen. Mit diesen Daten lässt sich die CO₂-Löslichkeit in einer Schmelze mit einer spezifischen Zusammensetzung allenfalls abschätzen, jedoch nicht wirklich vorhersagen. Aus diesem Grund wurde hier ein Modell zur Vorhersage der CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen auf Basis der hier generierten in-situ Daten zur CO₂ Speziation entwickelt.

Durch die in-situ IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte erstmals die CO₂-Speziation direkt in Silikatschmelzen untersucht werden. In Abbildung 114 sind die Daten der in-situ Messungen und die Daten von getemperten Gläsern zusammengefasst.

Die CO₂-Speziation korreliert offenbar mit der Löslichkeit. Mit steigendem NBO/T-Verhältnis steigt sowohl das Verhältnis von Karbonat zu molekularem CO₂ als auch die CO₂-Löslichkeit. Während die CO₂-Löslichkeit beispielsweise in einer stark polymerisierten rhyolitischen Schmelze, in der CO₂ ausschließlich in Form von molekularem CO₂ vorkommt, bei 5 kbar nur 0,25 Gew. % CO₂ beträgt (Tamic et al., 2001), kann eine stark depolymerisierte Na-Melilithschmelze, in der CO₂ ausschließlich in Form von Karbonat gelöst ist, bei gleichem Druck etwa die 10-fache Menge an CO₂ in der Schmelze lösen (Mattey et al., 1990).

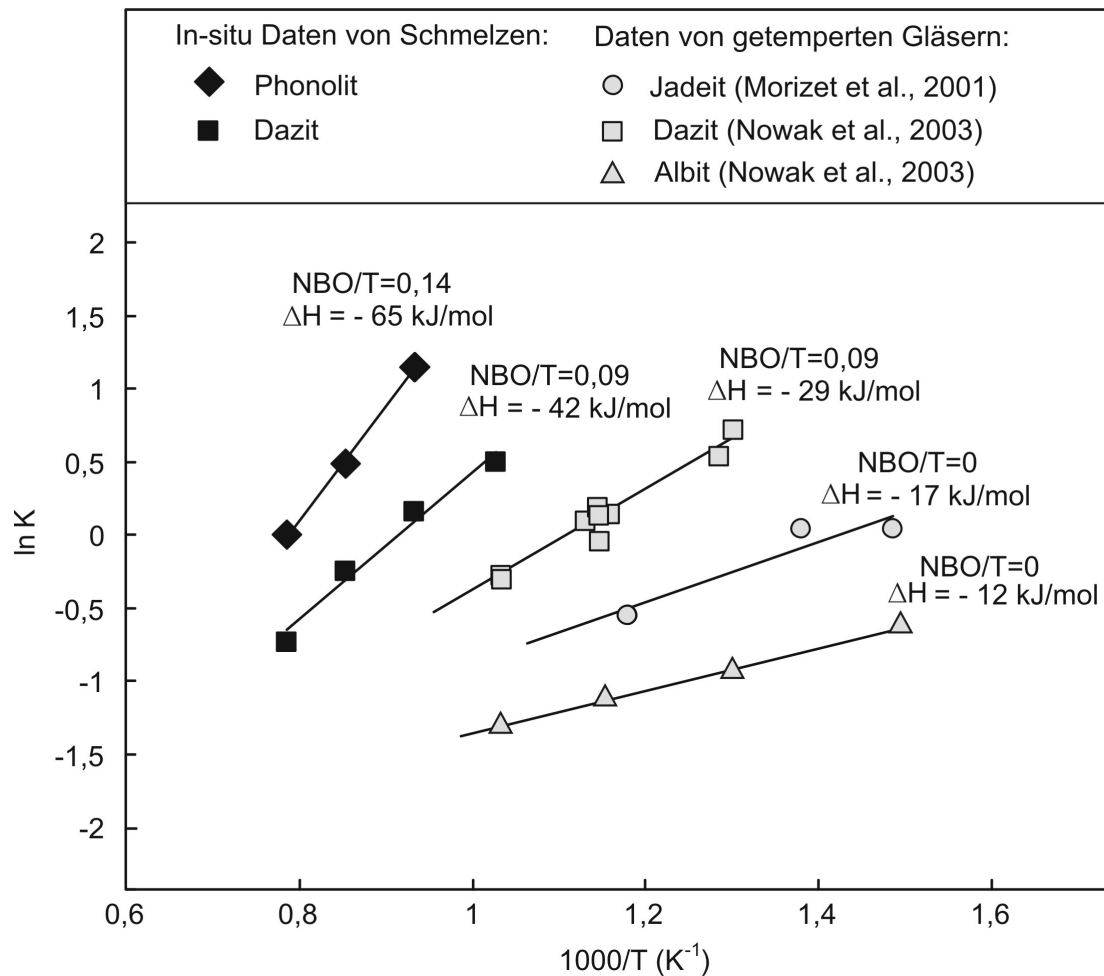


Abbildung 114: Zusammenfassung der Ergebnisse zur CO₂-Speziation von in-situ Experimenten mit Schmelzen und mit getemperten Gläsern.

Die Löslichkeit von CO₂ in einer Silikatschmelze kann über die folgenden Gleichgewichte beschrieben werden:



$$K_1 = \frac{C_{\text{CO}_2(\text{Schmelze})}}{f_{\text{CO}_2(p,T)}} \quad (12)$$



$$K_2 = \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}(\text{Schmelze})}}{C_{\text{CO}_2(\text{Schmelze})}} \quad (14)$$

Wegen:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (15)$$

gilt für jede Schmelzzusammensetzung:

$$\ln K_1 = a_1 \cdot \frac{1000}{T} + b_1 \quad (16)$$

$$\ln K_2 = a_2 \cdot \frac{1000}{T} + b_2 \quad (17)$$

Wird a_2 und b_2 als Funktion des NBO/T-Verhältnisses dargestellt, kann für die CO_2 -Speziesreaktion die Gleichgewichtskonstante K_2 für eine beliebige Schmelze bei beliebiger Temperatur T vorhergesagt werden. An Stelle von CO_2 - und Karbonataktivitäten wurden hier die Konzentrationen c (in Gew. %) eingesetzt (vergleiche auch Gleichung 2 und 3).

In Abbildung 115 sind die Werte für a_2 und b_2 von den in-situ Untersuchungen (schwarz) und von den getemperten Gläsern (Morizet et al., 2001; Nowak et al., 2003) als Funktion des NBO/T-Verhältnisses dargestellt.

Die resultierenden linearen Regressionsfunktionen (gestrichelte graue Linien) wurden verwendet, um für jede Schmelze über das NBO/T-Verhältnis die Werte für a_2 und b_2 zu ermitteln. In Tabelle 9 sind ausgewählte CO_2 -Löslichkeitsdaten aus der Literatur für repräsentative Silikatschmelzen mit verwendeten Temperaturen, Drücken und resultierenden CO_2 Löslichkeiten in Gewichtsprozent angegeben. Über a_2 und b_2 kann nun K_2 berechnet werden. Da K_2 das Verhältnis von Karbonat zu molekularem CO_2 repräsentiert, können über die bekannte CO_2 -Löslichkeit die Spezieskonzentrationen von molekularem CO_2 und Karbonat berechnet werden (Tabelle 9).

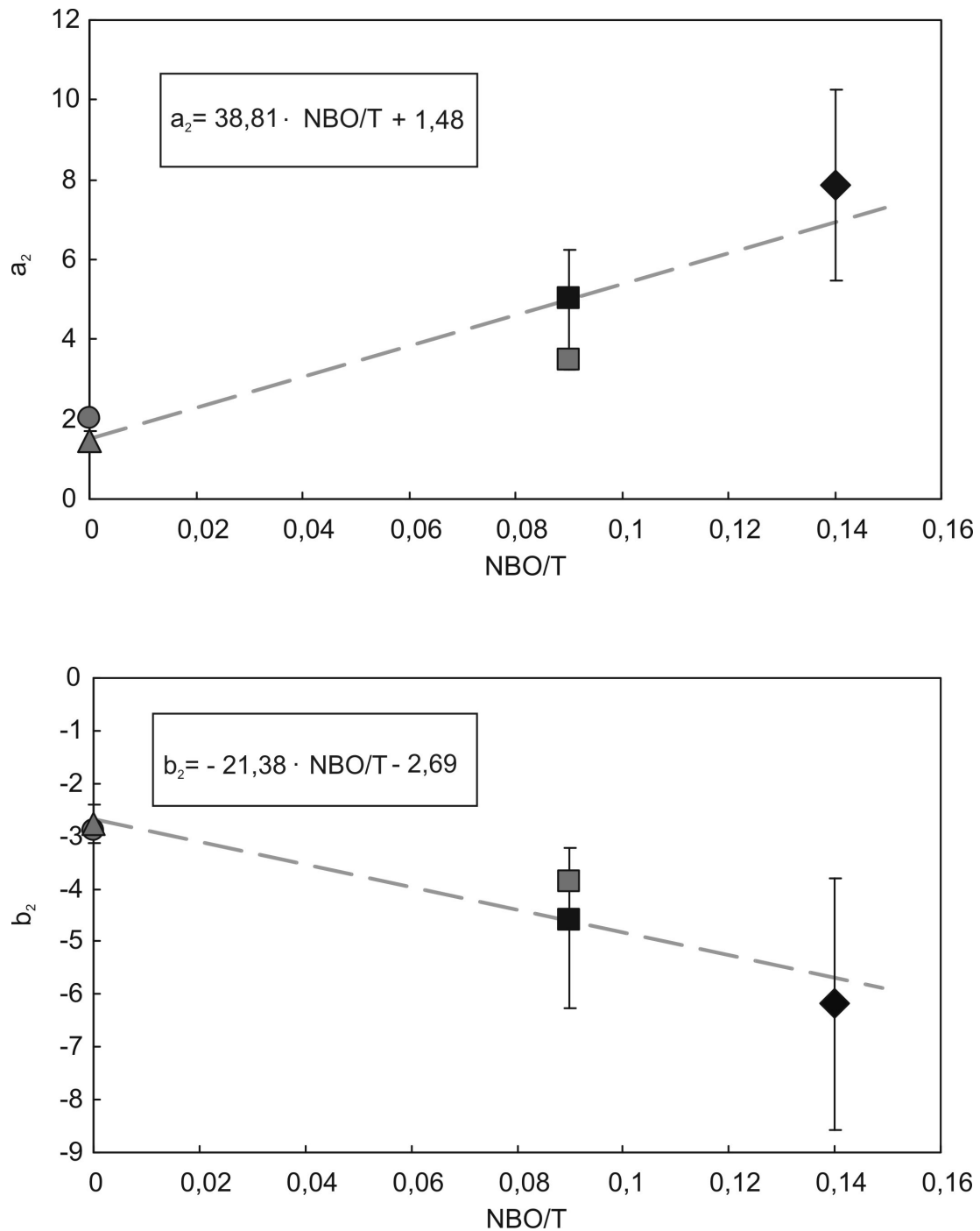


Abbildung 115: Werte für a_2 und b_2 als Funktion von NBO/T von in-situ Experimenten (schwarze Raute: Phonolit; schwarzes Viereck: Dazit) sowie von getempertem Albitglas (graues Dreieck, Nowak et al., 2003) und getempertem Jadeitglas (grauer Kreis, Morizet et al., 2001). Über die in den Diagrammen gezeigten linearen Funktionen der Regressionsgeraden lassen sich für jedes beliebige NBO/T-Verhältnis a und b bestimmen.

Tabelle 9: CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowie Modellparameter. Referenzen für CO₂-Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Morizet et al., 2002), 3 (Pan et al., 1991), 4 (Thibault und Holloway, 1994)

Referenz	Schmelze	NBO/T	p (kbar)	T (°C)	1000/T (in K ⁻¹)	CO ₂ - Löslichkeit (Gew. %)	a ₂	b ₂	ln K ₂	K ₂	mol. CO ₂ (Gew.%)	CO ₃ ²⁻ (Gew.%)
1	Albit	0,00	15	1450	0,580	0,77	1,48	-2,69	-1,831	0,160	0,66	0,11
1	Albit	0,00	15	1525	0,556	0,76	1,48	-2,69	-1,867	0,155	0,66	0,10
2	Phonolit	0,18	15	1300	0,636	1,41	8,47	-6,54	-1,156	0,315	1,07	0,34
2	Phonolit	0,18	15	1400	0,598	1,17	8,47	-6,54	-1,478	0,228	0,95	0,22
2	Phonolit	0,18	20	1500	0,564	1,56	8,47	-6,54	-1,764	0,171	1,33	0,23
2	Phonolit	0,18	20	1550	0,549	1,65	8,47	-6,54	-1,895	0,150	1,43	0,22
3	Tholeit	0,60	15	1450	0,580	1,11	24,77	-15,52	-1,144	0,318	0,84	0,27
3	Tholeit	0,60	15	1500	0,564	1,30	24,77	-15,52	-1,550	0,212	1,07	0,23
3	Tholeit	0,60	10	1400	0,598	0,67	24,77	-15,52	-0,715	0,489	0,45	0,22
4	Leucitit	0,78	10	1300	0,636	2,85	31,75	-19,37	0,819	2,268	0,87	1,98
4	Leucitit	0,78	10	1350	0,616	2,37	31,75	-19,37	0,197	1,218	1,07	1,30
4	Leucitit	0,78	15	1350	0,616	4,68	31,75	-19,37	0,197	1,218	2,11	2,57
4	Leucitit	0,78	15	1400	0,598	3,94	31,75	-19,37	-0,387	0,679	2,35	1,59
4	Leucitit	0,78	20	1450	0,580	5,18	31,75	-19,37	-0,938	0,391	3,72	1,46

Mit den Werten für a_2 und b_2 lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_2 für die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ in der Schmelze als Funktion der Temperatur auch für jedes andere beliebige NBO/T-Verhältnis vorhersagen. Dies ist in Abbildung 116 gezeigt. In der Abbildung sind ebenfalls die Gleichgewichtskonstanten K_2 von den in-situ Experimenten eingetragen.

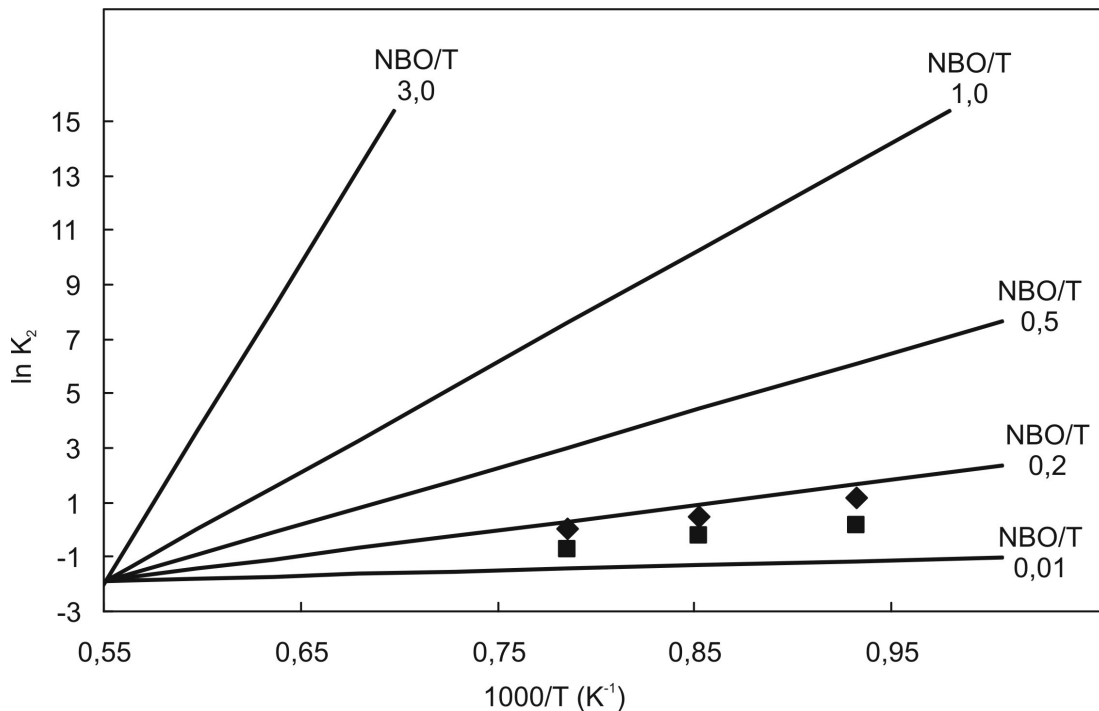


Abbildung 116: Berechnete Gleichgewichtskonstanten K_2 als Funktion der Temperatur für ausgewählte NBO/T-Verhältnisse. Die aus den in-situ Versuchen gemessenen Gleichgewichtskonstanten für Dazitmelze mit $\text{NBO/T}=0,09$ (Vierecke) und für Phonolithmelze mit $\text{NBO/T}=0,14$ (Rauten) sind zusätzlich angegeben.

In Abbildung 117 ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_2 als Funktion der NBO/T-Verhältnisse illustriert. Deutlich ist erkennbar, wie K_2 als Funktion der NBO/T-Verhältnisse mit zunehmender Temperatur abnimmt. Mit zunehmendem NBO/T-Verhältnis der Schmelze nimmt K_2 mit der Temperatur noch stärker ab. Bei 1500 °C ist K_2 und damit das Verhältnis von Karbonat zu molekularem CO_2 über den gesamten Bereich von NBO/T nahezu konstant (Abbildung 117).

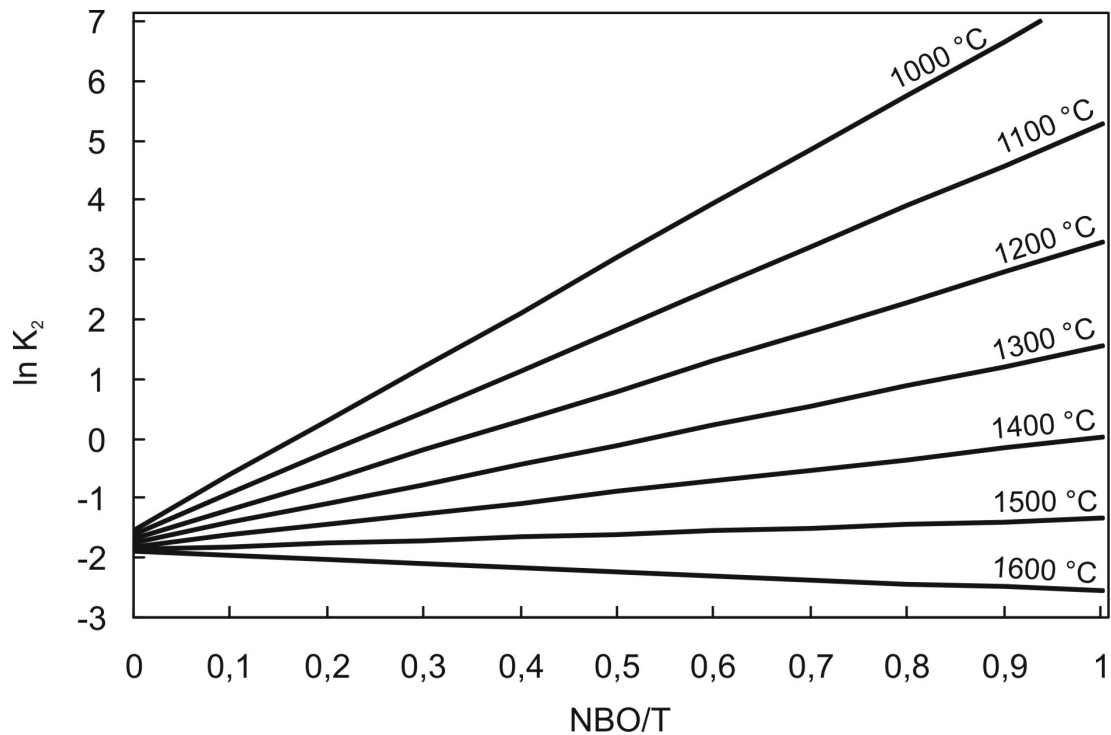


Abbildung 117: Berechnete Gleichgewichtskonstanten K_2 für 1000 bis 1600 °C als Funktion des NBO/T-Verhältnisses.

Über die Gleichgewichtskonstante K_2 konnte über die in Tabelle 9 angegebenen CO_2 Löslichkeiten die Konzentration von molekularem CO_2 und Karbonat bestimmt werden. Mit der Konzentration von molekularem CO_2 kann nun K_1 über die Gleichung 12 berechnet werden. Die Temperaturen und Drücke für die ausgewählten CO_2 -Löslichkeitsexperimente und die daraus resultierenden CO_2 -Fugazitäten f_{CO_2} bei jeweiligem Druck und jeweiliger Temperatur (Holland und Powell, 1998) sind in Tabelle 10 gezeigt. Für jede Schmelzzusammensetzung wurde a_1 und b_1 separat bestimmt (Tabelle 10). Diese Werte für a_1 und b_2 wurden für die verwendeten Schmelzen dann gegen die NBO/T-Verhältnisse in Diagramme eingetragen (Abbildung 118). Über die resultierenden linearen Regressionsgeraden für a_1 und b_1 als Funktion des NBO/T-Verhältnisses kann so auch K_1 für jede beliebige Schmelze bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck vorhergesagt werden.

Tabelle 10: CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowie Modellparameter. Referenzen für CO₂-Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Morizet et al., 2002), 3 (Pan et al., 1991), 4 (Thibault und Holloway, 1994), *(Holland und Powell, 1998)

Referenz	Schmelze	NBO/T	p (kbar)	T (°C)	CO ₂ - Löslichkeit (Gew. %)	mol. CO ₂ (Gew.%)	CO ₃ ²⁻ (Gew.%)	$f_{CO_2,(P,T)^*}$ (bar)	K ₁	ln K ₁	a ₁	b ₁
1	Albit	0,00	15	1450	0,77	0,66	0,11	3,99E+05	1,66E-06	-13,307	-3,72	-11,15
1	Albit	0,00	15	1525	0,76	0,66	0,10	3,62E+05	1,82E-06	-13,217	-3,72	-11,15
2	Phonolit	0,18	15	1300	1,41	1,07	0,34	4,99E+05	2,15E-06	-13,051	7,91	-17,99
2	Phonolit	0,18	15	1400	1,17	0,95	0,22	4,28E+05	2,23E-06	-13,015	7,91	-17,99
2	Phonolit	0,18	20	1500	1,56	1,33	0,23	1,23E+06	1,09E-06	-13,733	7,91	-17,99
2	Phonolit	0,18	20	1550	1,65	1,43	0,22	1,13E+06	1,27E-06	-13,574	7,91	-17,99
3	Tholeit	0,60	15	1450	1,11	0,84	0,27	3,99E+05	2,12E-06	-13,066	12,02	-19,72
3	Tholeit	0,60	15	1500	1,30	1,07	0,23	3,73E+05	2,86E-06	-12,763	12,02	-19,72
3	Tholeit	0,60	10	1400	0,67	0,45	0,22	1,06E+05	4,26E-06	-12,367	12,02	-19,72
4	Leucitit	0,78	10	1300	2,85	0,87	1,98	1,17E+05	7,48E-06	-11,804	17,30	-22,65
4	Leucitit	0,78	10	1350	2,37	1,07	1,30	1,11E+05	9,64E-06	-11,550	17,30	-22,65
4	Leucitit	0,78	15	1350	4,68	2,11	2,57	4,61E+05	4,58E-06	-12,295	17,30	-22,65
4	Leucitit	0,78	15	1400	3,94	2,35	1,59	4,28E+05	5,48E-06	-12,114	17,30	-22,65
4	Leucitit	0,78	20	1450	5,18	3,72	1,46	1,34E+06	2,78E-06	-12,794	17,30	-22,65

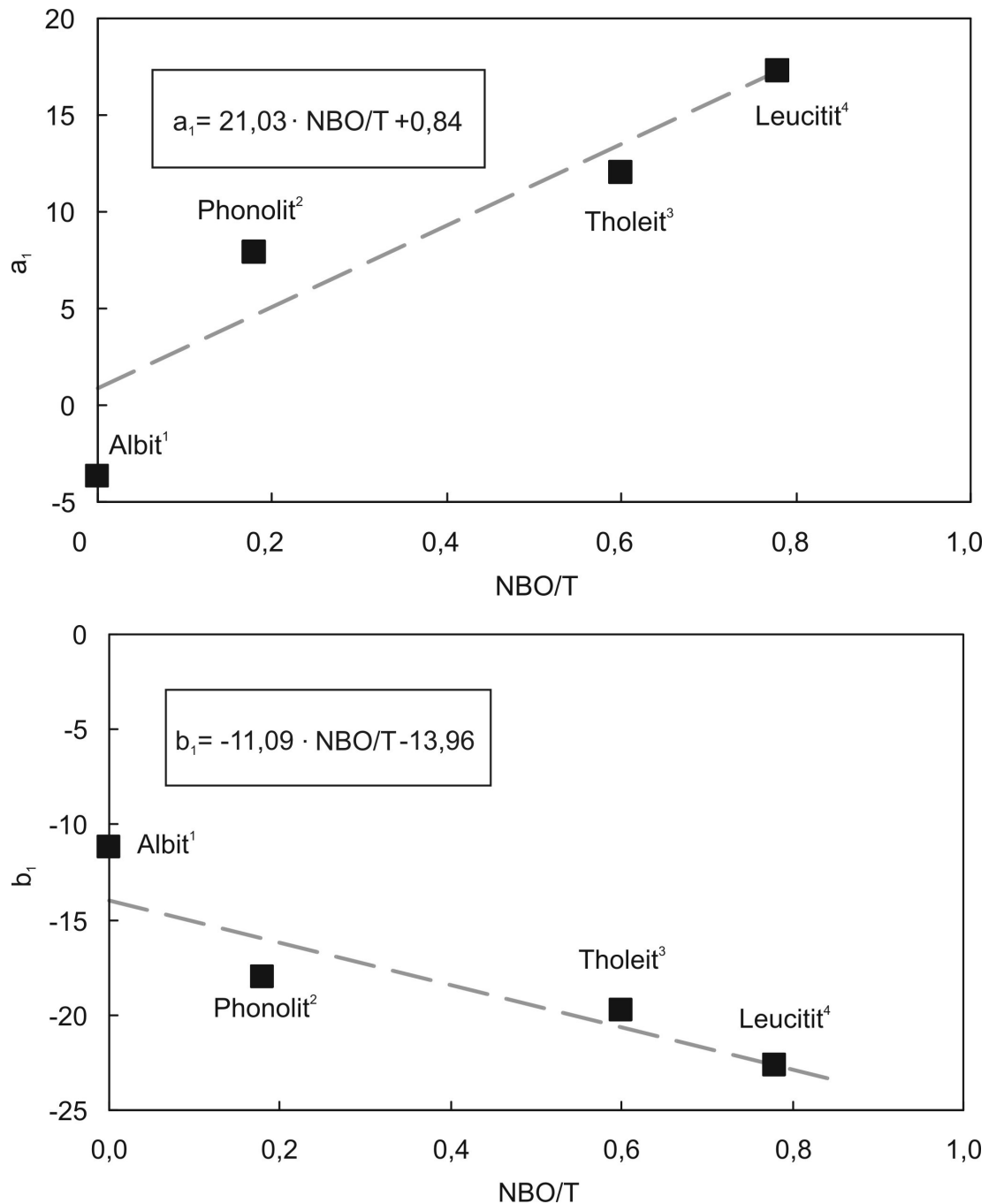


Abbildung 118: Berechnete Werte für a_1 und b_1 als Funktion von NBO/T für ausgewählte Schmelzzusammensetzungen: ¹(Stolper et al., 1987), ²(Morizet et al., 2002), ³ (Pan et al., 1991), ⁴ (Thibault und Holloway, 1994).

So kann also für jede Schmelzzusammensetzung mit einem bestimmten NBO/T-Verhältnis bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck a_1 , b_1 , K_1 und a_2 , b_2 , K_2 berechnet werden. Das bedeutet, dass für jede beliebige Schmelze die CO_2 -Löslichkeit und CO_2 -Speziation bei bestimmten

Druck und Temperatur vorhergesagt werden kann. Dies funktioniert nun auch auf umgekehrtem Wege.

Mit vorgegebenem NBO/T-Verhältnis einer Schmelzzusammensetzung bei bestimmter Temperatur und Druck kann über die berechneten Regressionsgeraden von a_1 und b_1 die Gleichgewichtskonstante K_1 bestimmt werden. Aus dem Produkt von K_1 mit der CO_2 Fugazität bei jeweiligem Druck und jeweiliger Temperatur (Holland und Powell, 1998), wird die Konzentration von molekularem CO_2 berechnet. Folgend kann über die berechneten Regressionsgeraden für a_2 und b_2 die Gleichgewichtskonstante K_2 bestimmt und so die Konzentration von Karbonat und damit auch die CO_2 -Gesamtlöslichkeit berechnet werden. Für die in Tabelle 9 und Tabelle 10 aufgeführten Schmelzzusammensetzungen sind die berechneten CO_2 -Löslichkeiten gegen die gemessenen CO_2 -Löslichkeiten in Abbildung 119 gezeigt.

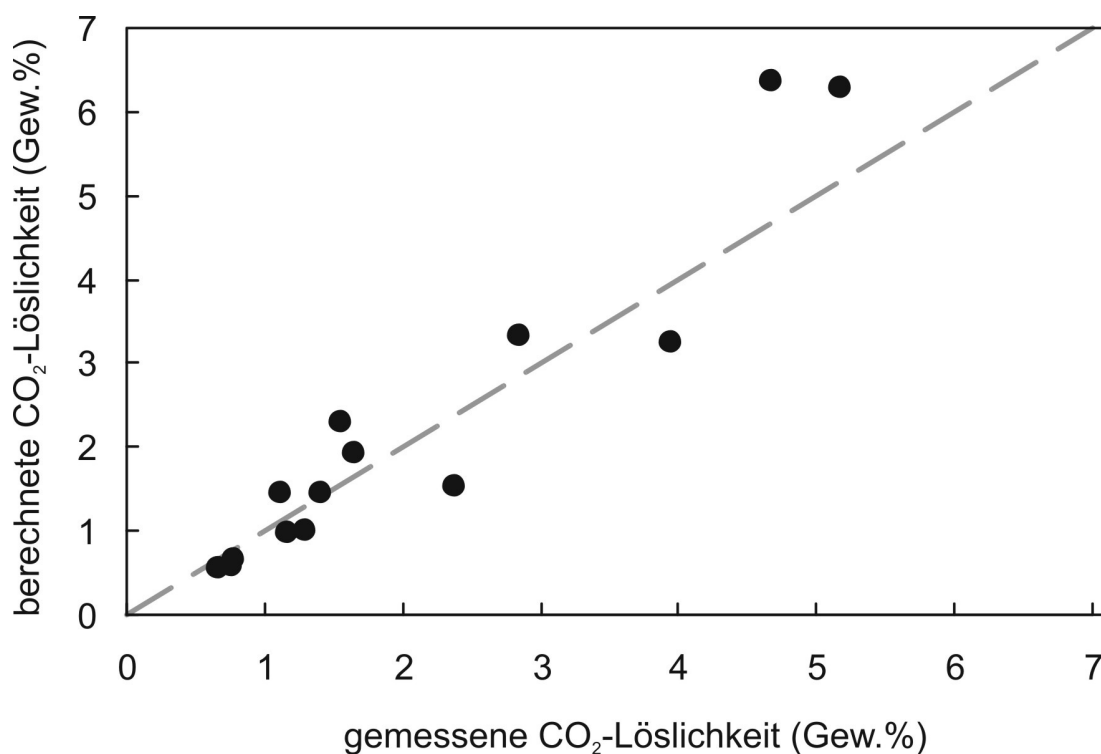


Abbildung 119: Berechnete CO_2 -Löslichkeiten gegen die gemessenen CO_2 -Löslichkeiten von ausgewählten Schmelzen (Tabelle 9 und Tabelle 10). Die gestrichelte Linie repräsentiert exakte Übereinstimmung.

In der Abbildung 120, Abbildung 121 und Abbildung 122 sind die CO_2 -Löslichkeiten als Funktion des NBO/T-Verhältnisses für unterschiedliche

Drücke und Temperaturen gezeigt. In den Abbildungen sind die gemessenen CO_2 -Löslichkeiten und die über das Modell berechneten CO_2 -Löslichkeitskurven gezeigt.

Bei 10 kbar stimmen die gemessenen CO_2 -Löslichkeiten mit den berechneten Kurven für die angegebenen Temperaturen gut überein (Abbildung 120). Deutlich ist zu erkennen, wie stark die Löslichkeit von der Temperatur abhängt. Die CO_2 -Löslichkeit in Tholeitschmelze ist bei 10 kbar und 1400 °C etwa 0,7 Gew. % CO_2 , bei 1300 °C aber bereits mit 1,5 Gew. % CO_2 doppelt so hoch. Noch größer ist der Temperatureffekt in Leucititschmelze. Während die gemessene Löslichkeit von Leucititschmelze bei 10 kbar und 1300 °C etwa 2,9 Gew. % CO_2 beträgt, wäre diese nach dem CO_2 -Löslichkeitsmodell bei 1400 °C gerade mal nur noch 0,8 Gew. %.

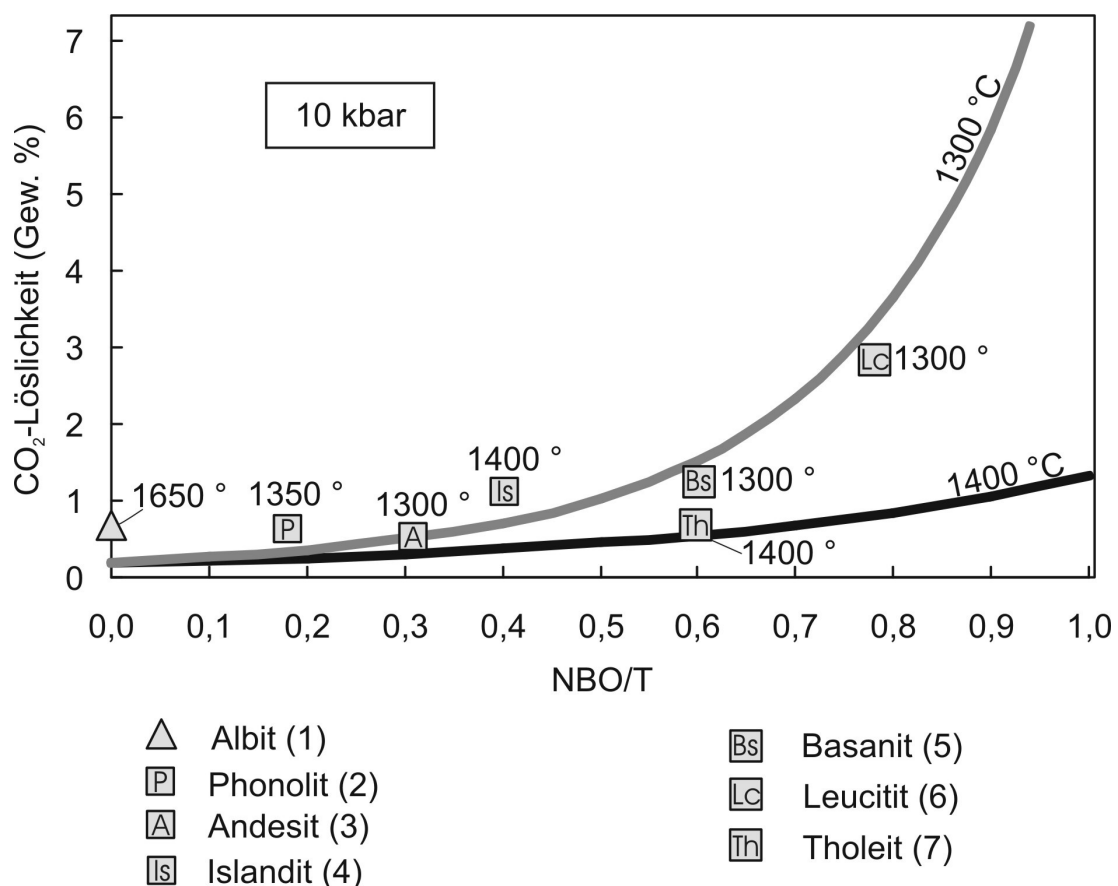


Abbildung 120: Vergleich von gemessenen CO_2 -Löslichkeiten mit den über a_1 , b_1 , K_1 und a_2 , b_2 , K_2 berechneten CO_2 -Löslichkeiten bei 10 kbar und unterschiedlichen Temperaturen. CO_2 -Löslichkeiten: 1 (Mysen und Virgo, 1980) 2 (Morizet et al., 2002) 3 (King und Holloway, 2002) 4 (Jakobsson, 1997) 5 (Holloway und Blank, 1994) 6 (Thibault und Holloway, 1994) 7 (Pan et al., 1991)

Auch bei 15 und 20 kbar stimmen die meisten gemessenen CO_2 -Löslichkeiten mit den berechneten CO_2 -Löslichkeitskurven überein (Abbildung 121, Abbildung 122). Auch hier zeigt sich der signifikante Einfluss der Temperatur auf die CO_2 -Löslichkeit.

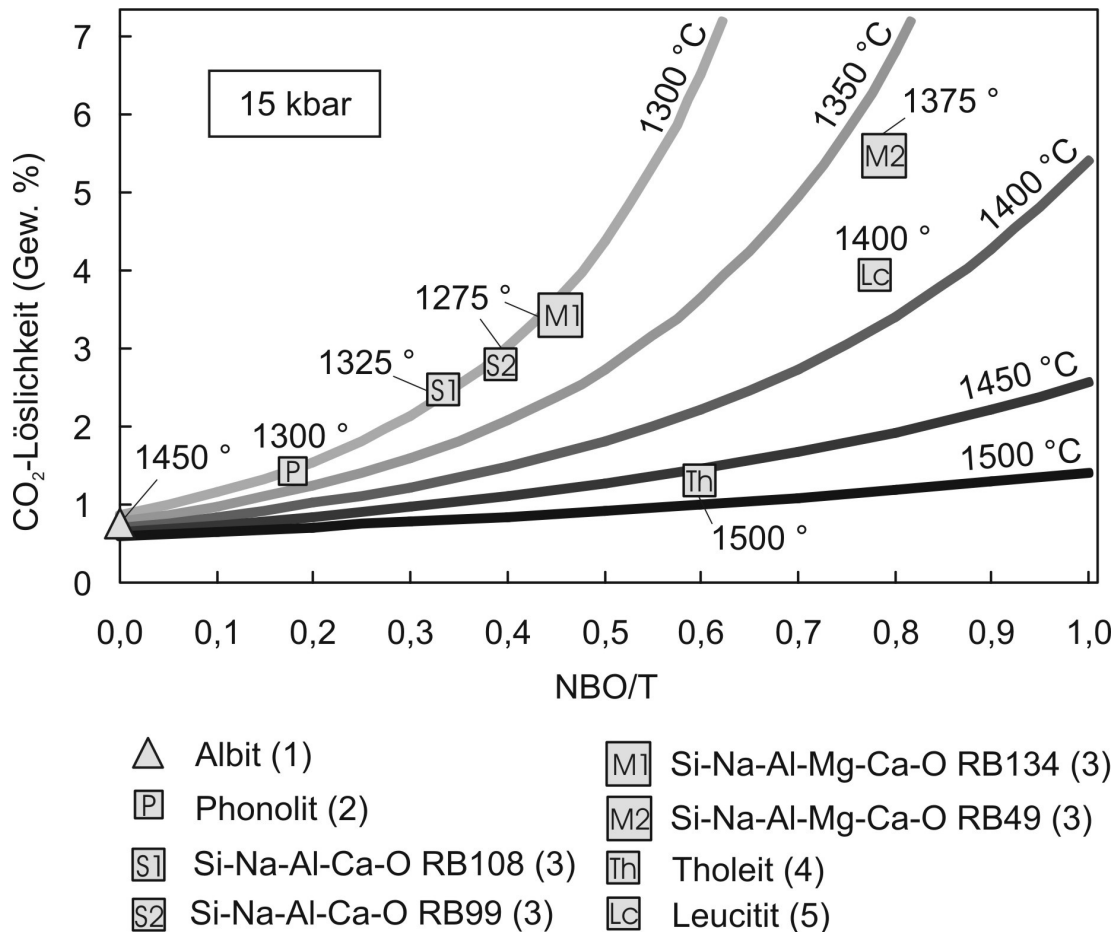


Abbildung 121: Vergleich von gemessenen CO_2 -Löslichkeiten mit den über a_1 , b_1 , K_1 und a_2 , b_2 , K_2 berechneten CO_2 -Löslichkeiten bei 15 kbar und unterschiedlichen Temperaturen. CO_2 -Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Morizet et al., 2002), 3 (Brooker et al., 2001; Brooker et al., 2001), 4 (Pan et al., 1991), 5 (Thibault und Holloway, 1994).

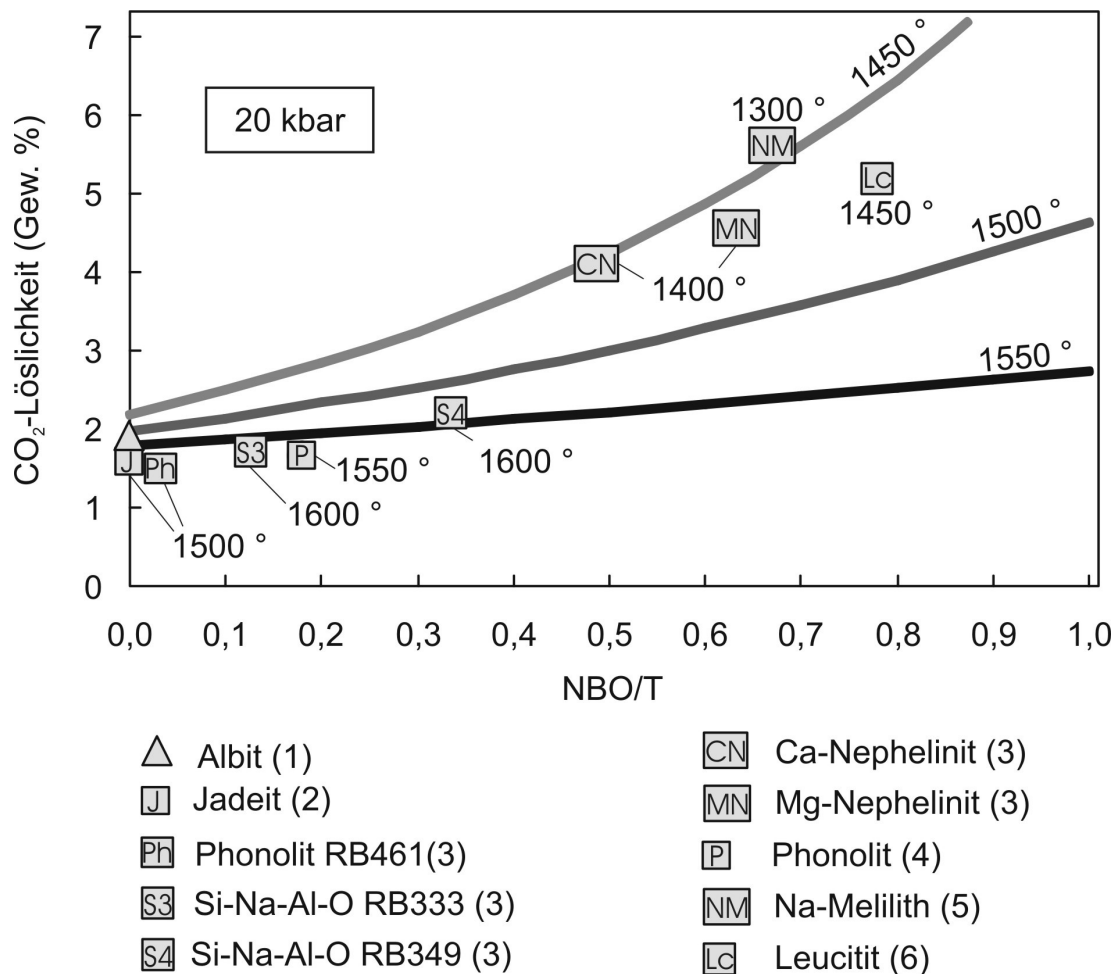


Abbildung 122: Vergleich von gemessenen CO₂-Löslichkeiten mit den über a_1, b_1, K_1 und a_2, b_2, K_2 berechneten CO₂-Löslichkeiten bei 20 kbar und unterschiedlichen Temperaturen. CO₂- Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Brooker et al., 1999), 3 (Brooker et al., 2001; Brooker et al., 2001) 4 (Morizet et al., 2002), 5 (Mattey et al., 1990), 6 (Thibault und Holloway, 1994).

4.2 CO₂-Diffusion in Silikatschmelzen

Bereits bei 5 kbar und 1400 °C durchgeführte Experimente haben gezeigt, dass die CO_{2,gesamt}-Diffusivität unter diesen Bedingungen unabhängig von der Schmelzzusammensetzung ist (Nowak et al., 2004). Nowak und Autoren vermuteten, dass in der verwendeten depolymerisierten Schmelze (NBO/T=0,6) molekulares CO₂ etwa zu 70-80 % zur CO_{2,gesamt}-Diffusivität beiträgt. Abgeschreckte Gläser von depolymerisierten Schmelzen wie Basalt zeigen jedoch, dass CO₂ ausschließlich in Form von Karbonat gelöst ist (Blank und Brooker, 1994). Auch in depolymerisierter Alkalisilikatschmelze (NBO/T=1) und in der basaltischer Andesitschmelze (NBO/T= 0,4), die in dieser Arbeit in-situ untersucht wurden, lässt sich bis 1000 °C kein

molekulares CO_2 nachweisen. In der Schmelze ist ausschließlich Karbonat präsent.

Der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse liegt im Einfluss der Temperatur. Berücksichtigt man in dem oben entwickelten Modell zur CO_2 -Löslichkeit ein NBO/T-Verhältnis von 0,6 und eine Temperatur wie bei den in-situ Versuchen von 1000°C , dann zeigt sich unabhängig vom Druck, dass über 98 % von dem in der Schmelze gelösten CO_2 in Form von Karbonat vorliegen muss. Aus diesem Grund konnte in den in-situ Versuchen mit depolymerisierten Schmelzen auch kein molekulares CO_2 nachgewiesen werden.

Unter den Bedingungen der Diffusionsexperimente sieht die Situation bei etwa 1400°C jedoch anders aus. Mit Hilfe des CO_2 -Löslichkeitsmodells zeigt sich, dass bei etwa 1400°C in der gleichen Schmelzzusammensetzung (NBO/T=0,6) nur noch 33 % des gesamten in der Schmelze gelösten CO_2 als Karbonat vorliegt. Bei 1400°C dominiert molekulares CO_2 (auch in der depolymerisierten Schmelze) mit 67 % Anteil am gesamten CO_2 -Gehalt und trägt damit auch zum großen Teil zur $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität bei. Dies entspricht der Vermutung von Nowak und Autoren (2004). Demzufolge ist es auch nicht verwunderlich, dass bei 1400°C keine Unterschiede in der $\text{CO}_{2,\text{gesamt}}$ -Diffusivität zwischen Rhyolit und Basalt aufgetreten sind.

Die in-situ Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass bei tieferer Temperatur die Unterschiede in der CO_2 -Speziation zwischen Rhyolit und Basalt sehr stark werden und deutlich unterschiedliche Diffusivitäten zu erwarten sind. Dies entspricht auch realistischeren Bedingungen, wie sie in der Natur letztlich eine Rolle spielen. Ein Basalt ist $1100 - 1200^\circ\text{C}$ heiß, wenn er entgast; nicht 1400°C .

5. Zusammenfassung

Die Struktur CO₂-haltiger Albit-Diopsidgläser sowie von einem CO₂-haltigen Alkalisilikatglas mit NBO/T = 0,98 wurde unter Normalbedingungen mit Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie untersucht. Im Alkalisilikatglas zeigen die Raman-Spektren klar eine polymerisierende Wirkung des CO₂. In den Albit-Diopsidgläsern ist der Einfluss des CO₂ auf die Silikatstruktur generell gering; nur in sehr albitreichen Gläsern zeigt das Raman-Spektrum geringe Veränderungen, die auf eine depolymerisierende Wirkung von CO₂ unter Bildung stark verzerrter Karbonatgruppen hindeuten könnten.

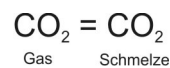
Der Einfluss des Druckes auf die Speziation von CO₂ wurde in zwei Versuchsserien untersucht. Alkalisilikatgläser wurden in der Multi-Anvil-Apparatur durch Abschrecken einer Schmelze bei Drücken bis 120 kbar und Temperaturen bis 2100 °C hergestellt. Die IR-Spektren zeigten, dass unabhängig vom Druck alles CO₂ stets nur als Karbonat gelöst ist. In einer weiteren Serie von Experimenten wurden CO₂-haltige Gläser in der DAC bei Raumtemperatur bis über 100 kbar komprimiert. Hierbei verschieben sich die Banden von molekularem CO₂ und von Karbonat generell zu höheren Frequenzen. Darüber hinaus wird molekulares CO₂ irreversibel in Karbonat umgewandelt. Bei Drücken um 100 kbar ist kein molekulares CO₂ in den Gläsern mehr vorhanden. Aus dem ursprünglich vorhandenen molekularen CO₂ bildet sich eine stark verzerrte Karbonatgruppe, die auch bei Dekompression erhalten bleibt. Erst durch eine Erwärmung über die Glastransformationstemperatur wird molekulares CO₂ zurückgebildet.

Die Speziation von CO₂ in mehreren Silikatschmelzen wurde in-situ in einer extern beheizbaren DAC (Typ II a-Diamanten) mit Hilfe der Synchrotron-IR-Spektroskopie (ANKA Karlsruhe) bis über 1000 °C und 100 kbar untersucht. Der integrale IR-Extinktionskoeffizient bei 20 °C für Karbonat und molekulares CO₂ in Phonolit beträgt $58600 \pm 2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ beziehungsweise $19400 \pm 1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die integralen Extinktionskoeffizienten für Karbonat in Alkalisilikatglas und basaltischem Andesitglas sind $115000 \pm 10000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $53000 \pm 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

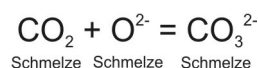
Die Extinktionskoeffizienten von Karbonat und molekularem CO₂ nehmen mit steigender Temperatur ab. Ursache hierfür ist eine verminderte Besetzungsdichte des jeweiligen Schwingungsgrundzustandes. Die Abnahme der Extinktionskoeffizienten kann durch die Modellierung der Besetzungsdichte im Grundzustand über eine Boltzmann-Verteilung quantitativ vorhergesagt werden. Mit Hilfe dieser temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten ist eine quantitative Auswertung der IR-Spektren möglich.

Schmelzen von Alkalisilikat (NBO/T = 0,98) und von basaltischem Andesit (NBO/T von 0,42) zeigen unabhängig von der Temperatur, dass alles CO₂ nur als Karbonat gelöst vorliegt. Bei Dazit (NBO/T = 0,09) und Phonolitschmelze (NBO/T = 0,14) verschiebt sich dagegen oberhalb der Glastransformationstemperatur das Gleichgewicht von Karbonat zu molekularem CO₂ hin. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten konnte die Enthalpie der Reaktion von molekularem CO₂ zu Karbonat bestimmt werden. Für Dazit ergibt sich $\Delta H = -42 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Phonolit $\Delta H = -65 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die entsprechenden Reaktionsentropien sind $\Delta S = -38 \pm 14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für Dazit und $\Delta S = -51 \pm 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für Phonolit.

Zusammen mit publizierten Daten aus Temperexperimenten ergibt sich eine lineare Variation von ΔH und ΔS mit NBO/T. Dies wurde genutzt für die Konstruktion eines generellen Löslichkeitsmodells von CO₂ in Silikatschmelzen. Die CO₂-Löslichkeit in Silikatschmelzen wird beschrieben durch die folgenden Gleichgewichte (mit c in mol/l und der Fugazität f in bar):



$$K_1 = \frac{c_{\text{CO}_2(\text{Schmelze})}}{f_{\text{CO}_2(p,T)}}$$



$$K_2 = \frac{c_{\text{CO}_3^{2-}(\text{Schmelze})}}{c_{\text{CO}_2(\text{Schmelze})}}$$

Beide Gleichgewichtskonstanten können beschrieben werden mit:

$$\ln K_1 = a_1 \cdot \frac{1000 \text{ K}}{T} + b_1$$

$$\ln K_2 = a_2 \cdot \frac{1000 \text{ K}}{T} + b_2$$

wobei sich die Konstanten wie folgt berechnen:

$$a_1 = 21,03 \cdot \text{NBO}/T + 0,84$$

$$b_1 = - 11,09 \cdot \text{NBO}/T - 13,96$$

$$a_2 = 38,81 \cdot \text{NBO}/T + 1,48$$

$$b_2 = - 21,38 \cdot \text{NBO}/T - 2,69$$

Dieses Modell kann sowohl CO₂-Löslichkeiten als auch die Speziation von CO₂ über einen weiten Druck-, Temperatur-, und Zusammensetzungsbereich korrekt vorhersagen.

Das Modell zeigt auch, dass bei Temperaturen um etwa 1500 °C auch in depolymerisierten Schmelzen wie Basalten ein erheblicher Teil des gelösten CO₂ in molekularer Form vorliegt und sich daher die Diffusionskoeffizienten von CO₂ über einen weiten Zusammensetzungsbereich nur wenig ändern.

Das Modell sagt aber auch voraus, dass bei Temperaturen nahe 1000 °C die CO₂-Speziation stark von der Zusammensetzung der Schmelze abhängt, was mit den in-situ Messungen übereinstimmt. Bei diesen Temperaturen ist daher auch mit einem stärkeren Einfluss der Zusammensetzung auf den Diffusionskoeffizienten von CO₂ zu rechnen.

6. Literatur

- Bai, L., D. R. Baker and M. Rivers (2008). "Experimental study of bubble growth in Stromboli basalt melts at 1 atm." *Earth and Planetary Science Letters* **267**(3-4): 533-547.
- Bailey, D. K. (1993). "Carbonate magmas." *Journal of the Geological Society* **150**: 637-651.
- Bakker, R. J. and J. B. Jansen (1990). "Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations." *Nature* **345**(6270): 58-60.
- Bakker, R. J. and J. B. H. Jansen (1991). "Experimental post-entrapment water-loss from synthetic CO₂-H₂O inclusions in natural quartz." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **55**(8): 2215-2230.
- Bassett, W. A., A. H. Shen, M. Bucknum and I. M. Chou (1993). "A new diamond-anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 Gpa and from - 190 °C to 1200 °C." *Review of Scientific Instruments* **64**(8): 2340-2345.
- Behrens, H. and F. Gaillard (2006). "Geochemical aspects of melts: Volatiles and redox behavior." *Elements* **2**(5): 275-280.
- Behrens, H., F. Houtz, S. Ohlhorst, N. Tamic, M. Freise and R. Botcharnikov (2003). "Solubility of CO₂ in hydrous rhyolitic to basaltic melts." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**(18): A36-a36.
- Behrens, H., S. Ohlhorst, F. Holtz and M. Champenois (2004). "CO₂ solubility in dacitic melts equilibrated with H₂O-CO₂ fluids: implications for modeling the solubility of CO₂ in silicic melts." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**(22): 4687-4703.
- Behrens, H., N. Tamic and F. Holtz (2004). "Determination of the molar absorption coefficient for the infrared absorption band of CO₂ in rhyolitic glasses." *American Mineralogist* **89**(2-3): 301-306.
- Behrens, H. and Y. X. Zhang (2001). "Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation." *Earth and Planetary Science Letters* **192**(3): 363-376.
- Blank, J. G. and R. A. Brooker (1994). "Experimental studies of carbon-dioxide in silicate melts - solubility, speciation, and stable carbon-isotope behavior." *Volatiles in Magmas* **30**: 157-186.
- Blank, J. G., E. M. Stolper and M. R. Carroll (1993). "Solubilities of Carbon-Dioxide and Water in Rhyolitic Melt at 850-Degrees-C and 750 Bars." *Earth and Planetary Science Letters* **119**(1-2): 27-36.
- Blank, J. G., E. M. Stolper and M. R. Carroll (1993). "Solubilities of carbon-dioxide and water in rhyolitic melt at 850 °C and 750 bars." *Earth and Planetary Science Letters* **119**(1-2): 27-36.
- Breareley, M. and A. Montana (1989). "The effect of CO₂ on the viscosity of silicate liquids at high-pressure." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**(10): 2609-2616.

- Brey, G. (1976). "CO₂ solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high-pressures." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **57**(2): 215-221.
- Brey, G. P. and D. H. Green (1976). "Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high-pressures and role of CO₂ in earths upper mantle." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **55**(2): 217-230.
- Brooker, R., J. R. Holloway and R. Hervig (1998). "Reduction in piston-cylinder experiments: the detection of carbon infiltration into platinum capsules." *American Mineralogist* **83**(9-10): 985-994.
- Brooker, R. A., S. C. Kohn, J. R. Holloway and P. F. Mcmillan (2001). "Structural controls on the solubility of CO₂ in silicate melts Part I: bulk solubility data." *Chemical Geology* **174**(1-3): 225-239.
- Brooker, R. A., S. C. Kohn, J. R. Holloway and P. F. Mcmillan (2001). "Structural controls on the solubility of CO₂ in silicate melts Part II: IR characteristics of carbonate groups in silicate glasses." *Chemical Geology* **174**(1-3): 241-254.
- Brooker, R. A., S. C. Kohn, J. R. Holloway, P. F. Mcmillan and M. R. Carroll (1999). "Solubility, speciation and dissolution mechanisms for CO₂ in melts on the NaAlO₂-SiO₂ join." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(21): 3549-3565.
- Caldeira, K. and M. E. Wickett (2003). "Anthropogenic carbon and ocean pH." *Nature* **425**(6956): 365-365.
- Canil, D. and C. M. Scarfe (1990). "Phase-relations in peridotite + CO₂ systems to 12 Gpa - implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the earths upper mantle." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* **95**(B10): 15805-15816.
- Carroll, M. R. and E. M. Stolper (1993). "Noble-gas solubilities in silicate melts and glasses - new experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**(23-24): 5039-5051.
- Chou, T. C. (1991). "High temperature reactions between SiC and platinum." *Journal of Materials Science* **26**(5): 1412-1420.
- Courtillot, V. E. and P. R. Renne (2003). "On the ages of flood basalt events." *Comptes Rendus Geoscience* **335**(1): 113-140.
- Dalton, J. A. and D. C. Presnall (1998). "Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**(2-3): 123-135.
- Dalton, J. A. and D. C. Presnall (1998). "The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa." *Journal of Petrology* **39**(11-12): 1953-1964.
- Dalton, J. A. and B. J. Wood (1993). "The partitioning of Fe and Mg between olivine and carbonate and the stability of carbonate under mantle conditions." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **114**(4): 501-509.

- Dessert, C., B. Dupre, J. Gaillardet, L. M. Francois and C. J. Allegre (2003). "Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle." *Chemical Geology* **202**(3-4): 257-273.
- Dingwell, D. B. and S. L. Webb (1990). "Relaxation in silicate melts." *European Journal of Mineralogy* **2**(4): 427-449.
- Dixon, J. E. (1997). "Degassing of alkalic basalts." *American Mineralogist* **82**(3-4): 368-378.
- Dixon, J. E. and E. M. Stolper (1995). "An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids.2. Applications to degassing." *Journal of Petrology* **36**(6): 1633-1646.
- Dixon, J. E., E. M. Stolper and J. R. Holloway (1995). "An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids.1. Calibration and solubility models." *Journal of Petrology* **36**(6): 1607-1631.
- Dupre, B., C. Dessert, A. Grard, L. Francois, Y. Godderis, C. J. Allegre and J. Gaillardet (2002). "The role of basalt chemical weathering on the CO₂ cycle." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**(15A): A202-a202.
- Eggler, D. H. (1978). "Effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in system Na₂O-CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-CO₂ to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite-H₂O-CO₂ system." *American Journal of Science* **278**(3): 305-343.
- Eggler, D. H. (1987). "Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism - an alternative." *Earth and Planetary Science Letters* **82**(3-4): 398-400.
- Farber, D. L. and Q. Williams (1996). "An in situ Raman spectroscopic study of Na₂Si₂O₅ at high pressures and temperatures: Structures of compressed liquids and glasses." *American Mineralogist* **81**(3-4): 273-283.
- Fine, G. and E. Stolper (1985). "The speciation of carbon-dioxide in sodium aluminosilicate glasses." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **91**(2): 105-121.
- Fine, G. and E. Stolper (1986). "Dissolved carbon-dioxide in basaltic glasses - concentrations and speciation." *Earth and Planetary Science Letters* **76**(3-4): 263-278.
- Fisher, J. R. (1976). "Volumetric properties of H₂O - graphical portrayal." *Journal of Research of the Us Geological Survey* **4**(2): 189-193.
- Fogel, R. A. and M. J. Rutherford (1990). "The solubility of carbon-dioxide in rhyolitic melts - a quantitative FTIR study." *American Mineralogist* **75**(11-12): 1311-1326.
- Forman, R. A., S. Block, J. D. Barnett and Piermari.Gj (1972). "Pressure measurement made by utilization of ruby sharp-line luminescence." *Science* **176**(4032): 284-&.
- Fudali, R. F. (1963). "Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problems of alkalic rock systems." *Geological Society of America Bulletin* **74**(9): 1101-&.

- Galeener, F. L. and A. E. Geissberger (1983). "Vibrational dynamics in Si-30-substituted vitreous SiO₂." *Physical Review B* **27**(10): 6199-6204.
- Grard, A., L. M. Francois, C. Dessert, B. Dupre and Y. Godderis (2005). "Basaltic volcanism and mass extinction at the permo-triassic boundary: environmental impact and modeling of the global carbon cycle." *Earth and Planetary Science Letters* **234**(1-2): 207-221.
- Gudfinnsson, G. H. and D. C. Presnall (1996). "Melting relations of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 2.4-3.4 GPa and the generation of komatiites." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **101**(B12): 27701-27709.
- Gudfinnsson, G. H. and D. C. Presnall (2005). "Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3-8GPa." *Journal of Petrology* **46**(8): 1645-1659.
- Gunn, S. C. and R. W. Luth (2006). "Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature." *American Mineralogist* **91**(7): 1110-1116.
- Herzberg, G. (1945). "Molecular spectra and molecular structure." Van Nostrand-Reinhold.
- Holland, T. J. B. and R. Powell (1998). "An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest." *Journal of Metamorphic Geology* **16**: 309-343.
- Hollister, L. S. (1990). "Enrichment of CO₂ in fluid inclusions in quartz by removal of H₂O during crystal-plastic deformation." *Journal of Structural Geology* **12**(7): 895-901.
- Holloway, J. R. (1976). "Fluids in evolution of granitic magmas - consequences of finite CO₂ solubility." *Geological Society of America Bulletin* **87**(10): 1513-1518.
- Holloway, J. R. and J. G. Blank (1994). "Application of experimental results to C-O-H species in natural melts." *Volatiles in Magmas* **30**: 187-230.
- Hörmann, U. (2004). "Ultra-thin Ir-silicides layers solid state reaction and stress-stabilized new phases." Promotionsarbeit an der TU-Bergakademie Freiberg.
- Hu, J. Z., J. Xu, M. Somayazulu, Q. Guo, R. Hemley and H. K. Mao (2002). "X-ray diffraction and laser heating: application of a moissanite anvil cell." *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**(44): 10479-10481.
- Ihinger, P. D., R. L. Hervig and P. F. Mcmillan (1994). "Analytical methods for volatiles in glasses." *Volatiles in Magmas* **30**: 67-121.
- Isshiki, M., T. Irifune, K. Hirose, S. Ono, Y. Ohishi, T. Watanuki, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata (2004). "Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle." *Nature* **427**(6969): 60-63.
- Jakobsson, S. (1997). "Solubility of water and carbon dioxide in an icelandite at 1400 °C and 10 kbar." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **127**(1-2): 129-135.

- Jamieson, J. C., A. W. Lawson and N. D. Nachtrieb (1959). "New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substrates exposed to high pressure. *Rev.Sci.Instrum.*" **30**: 1016-1019.
- Javoy, M., F. Pineau and C. J. Allegre (1982). "Carbon geodynamic cycle." *Nature* **300**(5888): 171-173.
- Katsura, T. and E. Ito (1990). "Melting and subsolidus phase-relations in the MgSiO_3 - MgCO_3 system at high-pressures - implications to evolution of the earth's atmosphere." *Earth and Planetary Science Letters* **99**(1-2): 110-117.
- Keppler, H. (1989). "The influence of the fluid phase-composition on the solidus temperatures in the haplogranite system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O - CO_2 ." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **102**(3): 321-327.
- Kerr, A. C. (1998). "Oceanic plateau formation: a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary?" *Journal of the Geological Society* **155**: 619-626.
- Kiehl, J. T. and C. A. Shields (2005). "Climate simulation of the latest permian: implications for mass extinction." *Geology* **33**(9): 757-760.
- King, P. L. and J. R. Holloway (2002). " CO_2 solubility and speciation in intermediate (andesitic) melts: the role of H_2O and composition." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**(9): 1627-1640.
- Knoll, A. H., R. K. Bambach, D. E. Canfield and J. P. Grotzinger (1996). "Comparative earth history and late permian mass extinction." *Science* **273**(5274): 452-457.
- Kohn, S. C., R. A. Brooker and R. Dupree (1991). " C-13 Mas Nmr - a method for studying CO_2 speciation in glasses." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **55**(12): 3879-3884.
- Kracek, F. C. (1932). "The system SiO_2 - K_2O - SiO_2 - Na_2O - SiO_2 ." *J. Phys. Chem.* **36**: 2538.
- Laurora, A., M. Mazzucchelli, G. Rivalenti, R. Vannucci, A. Zanetti, M. A. Barbieri and C. A. Cingolani (2001). "Metasomatism and melting in carbonated peridotite xenoliths from the mantle wedge: the gobernador gregores case (southern Patagonia)." *Journal of Petrology* **42**(1): 69-87.
- Lecuyer, C., L. Simon and F. Guyot (2000). "Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth." *Earth and Planetary Science Letters* **181**(1-2): 33-40.
- Lee, C. T., R. L. Rudnick, W. F. McDonough and I. Horn (2000). "Petrologic and geochemical investigation of carbonates in peridotite xenoliths from northeastern Tanzania." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **139**(4): 470-484.
- Liu, Y., Y. X. Zhang and H. Behrens (2005). "Solubility of H_2O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H_2O - CO_2 solubility in rhyolitic melts." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **143**(1-3): 219-235.

- Luth, R. (1999). "Carbon and carbonates in the mantle. In: mantle petrology: field observations and high pressure experimentation." Geochemical Society: 297-316.
- Marty, B. and A. Jambon (1987). "C/He-3 in volatile fluxes from the solid earth -implications for carbon geodynamics." Earth and Planetary Science Letters **83**(1-4): 16-26.
- Mattey, D. P., W. R. Taylor, D. H. Green and C. T. Pillinger (1990). "Carbon isotopic fractionation between CO₂ vapor, silicate and carbonate melts - an experimental-study to 30 Kbar." Contributions to Mineralogy and Petrology **104**(4): 492-505.
- McMillan, P. F. (1984). "Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy." American Mineralogist **69**: 622-644.
- McMillan, P. F., G. H. Wolf and B. T. Poe (1992). "Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses." Chemical Geology **96**(3-4): 351-366.
- Moine, B. N., M. Gregoire, S. Y. O'reilly, G. Delpech, S. M. F. Sheppard, J. P. Lorand, C. Renac, A. Giret and J. Y. Cottin (2004). "Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago." Lithos **75**(1-2): 239-252.
- Morgan, J. P., T. J. Reston and C. R. Ranero (2004). "Contemporaneous mass extinctions, continental flood basalts, and 'impact signals': are mantle plume-induced lithospheric gas explosions the causal link?" Earth and Planetary Science Letters **217**(3-4): 263-284.
- Morizet, Y., R. A. Brooker and S. C. Kohn (2002). "CO₂ in haplo-phonolite Melt: solubility, speciation and carbonate complexation." Geochimica Et Cosmochimica Acta **66**(10): 1809-1820.
- Morizet, Y., S. C. Kohn and R. A. Brooker (2001). "Annealing experiments on CO₂-bearing jadeite glass: an insight into the true temperature dependence of CO₂ speciation in silicate melts." Mineralogical Magazine **65**(6): 701-707.
- Morizet, Y., A. R. L. Nichols, S. C. Kohn, R. A. Brooker and D. B. Dingwell (2007). "The influence of H₂O and CO₂ on the glass transition temperature: insights into the effects of volatiles on magma viscosity." European Journal of Mineralogy **19**(5): 657-669.
- Mourtada-Bonnefoi, C. C. and D. Laporte (2002). "Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas: an experimental study of the effect of H₂O and CO₂." Journal of Geophysical Research-Solid Earth **107**(B4): -.
- Moynihan, C. T., A. J. Easteal, M. A. Debolt and J. Tucker (1976). "Dependence of fictive temperature of glass on cooling rate." Journal of the American Ceramic Society **59**(1-2): 12-16.
- Mysen, B. O. (1976). "Role of volatiles in silicate melts - solubility of carbon-dioxide and water in feldspar, pyroxene, and feldspathoid melts to 30 Kbar and 1625 °C." American Journal of Science **276**(8): 969-996.
- Mysen, B. O., R. J. Arculus and D. H. Eggler (1975). "Solubility of carbon-dioxide in melts of andesite, tholeiite, and olivine nephelinite

- composition to 30 kbar pressure." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **53**(4): 227-239.
- Mysen, B. O. and D. Virgo (1980). "The solubility behavior of CO₂ in melts on the join NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈-CO₂ at high-pressures and temperatures - a raman-spectroscopic study." *American Mineralogist* **65**(11-1): 1166-1175.
- Mysen, B. O. and D. Virgo (1980). "Solubility mechanisms of carbon-dioxide in silicate melts - a raman-spectroscopic study." *American Mineralogist* **65**(9-10): 885-899.
- Nassau, K. (2000). "Synthetic moissanite: a new man-made jewel." *Science* **79**(11).
- Newton, R. C., J. V. Smith and B. F. Windley (1980). "Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth." *Nature* **288**(5786): 45-50.
- Nowak, M., D. Porbatzki, K. Spickenbom and O. Diedrich (2003). "Carbon dioxide speciation in silicate melts: a restart." *Earth and Planetary Science Letters* **207**(1-4): 131-139.
- Nowak, M., D. Schreen and K. Spickenbom (2004). "Argon and CO₂ on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO₂ speciation and diffusion model." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**(24): 5127-5138.
- Orr, J. C., V. J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, S. C. Doney, R. A. Feely, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, R. M. Key, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, R. Matear, P. Monfray, A. Mouchet, R. G. Najjar, G. K. Plattner, K. B. Rodgers, C. L. Sabine, J. L. Sarmiento, R. Schlitzer, R. D. Slater, I. J. Totterdell, M. F. Weirig, Y. Yamanaka and A. Yool (2005). "Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms." *Nature* **437**(7059): 681-686.
- Otting, W. and Zehring, J. (1967). "Total carbon content and primordial rare gases in chondrites." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **31**(10): 1949-50.
- Pan, V., J. R. Holloway and R. L. Hervig (1991). "The pressure and temperature-dependence of carbon-dioxide solubility in tholeiitic basalt melts." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **55**(6): 1587-1595.
- Papale, P. and M. Polacci (1999). "Role of carbon dioxide in the dynamics of magma ascent in explosive eruptions." *Bulletin of Volcanology* **60**(8): 583-594.
- Pawley, A. R., J. R. Holloway and P. F. Mcmillan (1992). "The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon oxygen fluids in basaltic melt." *Earth and Planetary Science Letters* **110**(1-4): 213-225.
- Ringwood, A. E., S. E. Kesson, W. Hibberson and N. Ware (1992). "Origin of kimberlites and related magmas." *Earth and Planetary Science Letters* **113**(4): 521-538.
- Roedder, E. (1965). "Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts." *American Mineralogist* **50**(10): 1746-50.

- Santillan, J., K. Catalli and Q. Williams (2005). "An infrared study of carbon-oxygen bonding in magnesite to 60 GPa." *American Mineralogist* **90**(10): 1669-1673.
- Santosh, M. and S. Omori (2008). "CO₂ flushing: a plate tectonic perspective." *Gondwana Research* **13**(1): 86-102.
- Sarkar, S., M. Santosh, S. Dasgupta and M. Fukuoka (2003). "Very high density CO₂ associated with ultrahigh-temperature metamorphism in the eastern Ghats granulite belt, India." *Geology* **31**(1): 51-54.
- Schrauder, M. and O. Navon (1993). "Solid carbon-dioxide in a natural diamond." *Nature* **365**(6441): 42-44.
- Selverstone, J. (1982). "Fluid inclusions as petrogenetic indicators in granulite xenoliths, Pali-Aike volcanic field, Chile." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **79**(1): 28-36.
- Shcheka, S. S., M. Wiedenbeck, D. J. Frost and H. Keppler (2006). "Carbon solubility in mantle minerals." *Earth and Planetary Science Letters* **245**(3-4): 730-742.
- Shen, A. and H. Keppler (1995). "Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000 °C and 10 kbar: Direct observation of H₂O speciation in a diamond-anvil cell." *American Mineralogist* **80**(11-12): 1335-1338.
- Sierralta, M., M. Nowak and H. Keppler (2002). "The influence of bulk composition on the diffusivity of carbon dioxide in Na aluminosilicate melts." *American Mineralogist* **87**(11-12): 1710-1716.
- Silver, L. and E. Stolper (1989). "Water in albitic glasses." *Journal of Petrology* **30**(3): 667-709.
- Skorodumova, N. V., A. B. Belonoshko, L. Huang, R. Ahuja and B. Johansson (2005). "Stability of the MgCO₃ structures under lower mantle conditions." *American Mineralogist* **90**(5-6): 1008-1011.
- Stolper, E., G. Fine, T. Johnson and S. Newman (1987). "Solubility of carbon-dioxide in albitic melt." *American Mineralogist* **72**(11-12): 1071-1085.
- Tamic, N., H. Behrens and F. Holtz (2001). "The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂-H₂O fluid phase." *Chemical Geology* **174**(1-3): 333-347.
- Thibault, Y. and J. R. Holloway (1994). "Solubility of CO₂ in a Ca-Rich leucite - effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **116**(1-2): 216-224.
- Tingle, T. N. (1987). "An evaluation of the C-14 beta-track technique - implications for solubilities and partition-coefficients determined by beta-track mapping." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**(9): 2479-2487.
- Tsunogae, T., M. Santosh, Y. Osanai, M. Owada, T. Toyoshima and T. Hokada (2002). "Very high-density carbonic fluid inclusions in sapphirine-bearing granulites from Tonagh Island in the Archean Napier complex, East Antarctica: implications for CO₂ infiltration during

- ultrahigh-temperature ($T > 1,100\text{ }^{\circ}\text{C}$) metamorphism." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **143**(3): 279-299.
- Turgeon, S. C. and R. A. Creaser (2008). "Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode." *Nature* **454**(7202): 323-U29.
- Verweij, H., H. Vandenboom and R. E. Breemer (1977). "Raman-scattering of carbonate ions dissolved in potassium silicate-glasses." *Journal of the American Ceramic Society* **60**(11-1): 529-534.
- Wang, A., J. D. Pasteris, H. O. A. Meyer and M. L. Deleduboi (1996). "Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond." *Earth and Planetary Science Letters* **141**(1-4): 293-306.
- Watson, E. B. (1991). "Diffusion of dissolved CO_2 and Cl in hydrous silicic to intermediate magmas." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **55**(7): 1897-1902.
- Watson, E. B., M. A. Sneeringer and A. Ross (1982). "Diffusion of dissolved carbonate in magmas - experimental results and applications." *Earth and Planetary Science Letters* **61**(2): 346-358.
- Weir, C. E., E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg and E. N. Bunting (1959). "Infrared studies in the 1- 15 micron region to 30.000 atmospheres." *J.Res.Nat. Bur. Standarts* **63A**: 55-62.
- Wells, P. R. A. (1979). "Chemical and thermal evolution of archaean sialic crust, southern west greenland." *Journal of Petrology* **20**(2): 187-226.
- White, R. W. and R. Powell (2002). "Melt loss and the preservation of granulite facies mineral assemblages." *Journal of Metamorphic Geology* **20**(7): 621-632.
- Wood, B. J., A. Pawley and D. R. Frost (1996). "Water and carbon in the Earth's mantle." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **354**(1711): 1495-1511.
- Wyllie, P. J. (1977). "Mantle fluid compositions buffered by carbonates in peridotite- CO_2 - H_2O ." *Journal of Geology* **85**(2): 187-207.
- Wyllie, P. J. and W. L. Huang (1975). "Influence of mantle CO_2 in generation of carbonatites and kimberlites." *Nature* **257**(5524): 297-299.
- Wyllie, P. J. and W. L. Huang (1976). "High CO_2 solubilities in mantle magmas." *Geology* **4**(1): 21-24.
- Wyllie, P. J. and O. F. Tuttle (1959). "Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars." *American Journal of Science* **257**(9): 648-655.
- Xu, J. A. and H. K. Mao (2000). "Moissanite: a window for high-pressure experiments." *Science* **290**(5492): 783-785.
- Xu, J. A., H. K. Mao, R. J. Hemley and E. Hines (2002). "The moissanite anvil cell: a new tool for high-pressure research." *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**(44): 11543-11548.

- Xue, X. Y., J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. Mcmillan and B. Poe (1991). "Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural-changes in alkali oxide-silica melts up to 12 Gpa - NMR, raman, and infrared-spectroscopy." *American Mineralogist* **76**(1-2): 8-26.
- Zhang, J. Z., L. P. Wang, D. J. Weidner, T. Uchida and J. A. Xu (2002). "The strength of moissanite." *American Mineralogist* **87**(7): 1005-1008.
- Zotov, N. and H. Keppler (1998). "The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses." *American Mineralogist* **83**(7-8): 823-834.

7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgangsmaterialien und chemische Reinheit für die Synthese der verwendeten Gläser (Produzentenangabe).	39
Tabelle 2:	Standards für Mikrosondenanalyse.	51
Tabelle 3:	Härte und Druckbelastbarkeit verschiedener Stempelmaterien bei 20 °C für Stempel-Zellen (Xu et al., 2002).	53
Tabelle 4:	Mikrosondendaten der CO ₂ -freien Basisgläser. In Klammern ist die Standardabweichung von n-Analysen angegeben.	83
Tabelle 5:	Übersicht über die Synthesebedingungen der CO ₂ -haltigen Alkalisilikatgläser. ^V : Synthese in 500 t Presse, ^{V5} : Synthese in 5000 t Presse.	99
Tabelle 6:	Bandenpositionen von Karbonat und molekularem CO ₂ (mol. CO ₂) in Dazitglas als Funktion des Druckes. Der Druck wurde mit zwei Rubinkristallen R ₂ und R ₃ mit einem Fehler von 3 kbar bestimmt.	111
Tabelle 7:	Temperatur- und druckabhängige Frequenzverschiebung der Karbonatbandenposition in Alkalisilikatglas sowie resultierende Drücke. Standardabweichung in Klammern.	125
Tabelle 8:	Interne Schwingungen des Karbonations mit resultierenden Schwingungsfrequenzen für isolierte Karbonatgruppen mit D _{3h} -Symmetrie (Blank und Brooker, 1994).	129
Tabelle 9:	CO ₂ -Löslichkeit in Silikatschmelzen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowie Modellparameter. Referenzen für CO ₂ -Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Morizet et al., 2002), 3 (Pan et al., 1991), 4 (Thibault und Holloway, 1994)	182
Tabelle 10:	CO ₂ -Löslichkeit in Silikatschmelzen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowie Modellparameter. Referenzen für CO ₂ -Löslichkeiten: 1 (Stolper et al., 1987), 2 (Morizet et al., 2002), 3 (Pan et al., 1991), 4 (Thibault und Holloway, 1994), *(Holland und Powell, 1998)	185

Danksagung

Besonders möchte ich mich bei Prof. Hans Keppler für das spannende Thema, die damit verbundene experimentelle Herausforderung und die gute Betreuung der Arbeit bedanken. Ich danke auch Dr. Andreas Audetát, der mir in fachlichen und experimentellen Fragen immer weiterhelfen konnte.

Aus meiner Zeit an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen danke ich dem Werkstatt-Team der Geowissenschaften um Norbert Walker und Barbara Maier. Ich danke insbesondere Hubert Schulze vom Bayerischen Geoinstitut in Bayreuth für seine präzise und schnelle Arbeit bei der Probenpräparation.

An dieser Stelle möchte ich auch allen anderen meinen Dank aussprechen, die meine Arbeit auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt haben. Dies gilt besonders für die Mitarbeiter des Bayerischen Geoinstituts. Ich danke den Mitarbeitern der Synchrotronquelle ANKA in Karlsruhe für die Messzeit und für den reibungslosen Ablauf der durchgeführten Messungen. Auch möchte ich meinem Freund und Kollegen Dr. Svyatoslav Shcheka danken, der mich seelisch und moralisch unterstützt hat.

Im besonderen Maße danke ich meiner Frau, die mich immer unterstützt und mir den Rücken frei gehalten hat.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen.

Bayreuth, 29.08.2008

Alexander Konschak